

**ORDNUNGSHÄRTUNG UND OROWANPROZESS
IM
EINKRISTALLINEN SYSTEM $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$**

von
Werner Hüther

Erlangen 1975

1976 № 4 1

ORDNUNGSHÄRTUNG UND OROWANPROZESS IM EINKRISTALLINEN SYSTEM $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt von
Werner Hüther

Erlangen 1975



Als Dissertation genehmigt vom Fachbereich
Ingenieurwissenschaften der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Tag der Einreichung: 28.10.1975

Tag der Promotion : 18.12.1975

Dekan : Prof. Dr. H.J. Schneider

Berichterstatter : Wiss. Rat Dr. B. Reppich

Prof. Dr. H.J. Oel

1.	<u>EINFÜHRUNG</u>	1
2.	<u>LITERATURSTAND</u>	2
2.1	Zusammenhang zwischen Volumenbruchteil, Durchmesser und Abstand von Teilchen einer zweiten Phase	3
2.2	Orowanprozeß	5
2.3	Ordnungshärtung	7
3.	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	10
3.1	Wahl des Materials	10
3.2	Herstellung des Probenmaterials	13
3.3	Probenvorbereitung und mechanische Messungen	16
3.4	Bestimmung von Teilchengröße und Volumenbruchteil	19
3.4.1	Abdruckverfahren	19
3.4.2	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	20
3.4.3	Magnetische Messung	21
4.	<u>ERGEBNISSE</u>	25
4.1	Alterungskinetik	25
4.2	KSS nach isothermer Auslagerung	31
4.3	Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Teilchengröße und Volumenbruchteil	34
4.4	Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der kritischen Schubspannung	36
4.5	Sättigungsmagnetisierung des Magnesia-Spinells nach Auslagerung	38
5.	<u>ÜBERLEGUNGEN ZUR VERSETZUNGSBEWEGUNG IN LEGIERUNGEN MIT GEORDNETEN AUSSCHIEDUNGEN</u>	39
5.1	Ausbreitung eines Versetzungsringes mit Bildung von Antiphasengrenzfläche	40
5.2	Übergang zwischen Schneid- und Orowanprozeß	42
5.3	Ein Modell zur Ordnungshärtung unter Berücksichtigung der Teilchengometrie	45

6.	<u>DISKUSSION</u>	50
6.1	Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Volumenbruchteil, Größe und Form der Ausscheidungen	50
6.1.1	Oktaederförmige Ausscheidungen	50
6.1.2	Globulare Ausscheidungen	56
6.1.3	Zellular dendritisches Gefüge	61
6.1.4	Vergleich zwischen Theorie und Experiment	66
6.2	Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der kritischen Schubspannung	69
7.	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	71
8.	<u>ANHANG</u>	72
8.1	Magnetische Waage	72
8.2	Auswertung der magnetischen Messung	74
8.3	Quantitative Erfassung des dendritischen Gefüges	76
8.4	Fehlerabschätzung für:	78
8.4.1	Mikrosondenmessung	78
8.4.2	Dichtemessung	79
8.4.3	Magnetische Waage	79
8.4.4	Abdruckverfahren und TEM	82
8.4.5	Mechanische Messung	83
8.4.6	Teilchengrößenabhängigkeit der kritischen Schubspannung	84
	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	85

1. Einführung

Unter den Eigenschaften kristalliner Festkörper werden mit "Härte" verschiedene Materialkenngrößen beschrieben. Der Begriff Härte kann sich auf Verschleißfestigkeit sowie den Widerstand gegen elastische oder plastische Verformung beziehen. In dieser Arbeit wird der Ausdruck "Härte" ausschließlich in der Bedeutung von plastischem Formänderungswiderstand gebraucht.

Die plastische Verformung beruht in den meisten Fällen auf der Bewegung von Versetzungen. Die praktisch angewandten Verfahren zur Härtung haben Störungen im Kristallgitter zur Folge, die eine Behinderung der Versetzungsbewegung bewirken. Hierbei ist die Wechselwirkung von Versetzungen mit Gitterbaufehlern oder mit Ausscheidungen einer zweiten Phase wirksam.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Ordnungshärtung 1) - 10), bei der kohärente schneidbare Ausscheidungen einer geordneten zweiten Phase die Versetzungshindernisse darstellen. Die Ordnungshärtung wird in metallischen Systemen technisch genutzt und ist bereits eingehend untersucht worden 4), 6). Für die experimentelle Überprüfung der Modellvorstellungen zur Ordnungshärtung sind technisch bedeutsame Legierungen weniger geeignet, da meist zusätzlich Kohärenzspannungshärtung 6) auftritt. Besonders bei größeren Teilchen und hohen Volumenbruchteilen der zweiten Phase bereitet es Schwierigkeiten, die Einflüsse beider Mechanismen zu trennen.

Die Magnesia-Spinell-Ausscheidungen des Systems $MgO-Fe_2O_3$ sind dagegen weitgehend kohärenzspannungsfrei. Es hat sich herausgestellt, daß die für metallische Werkstoffe entwickelten Härtungstheorien 3) 6) 7) auf MgO und schwach eisendotiertes MgO weitgehend übertragen werden können 9) 10).

Hieraus leitet sich die Zielsetzung dieser Arbeit ab. Die Gültigkeit der Ordnungshärtungs-Modelle wird bei großen Volumenbruchteilen der zweiten Phase experimentell überprüft. Besondere Beachtung soll hierbei die Tatsache finden, daß sich auch bei reiner Ordnungshärtung der Orowanprozeß durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) nachweisen ließ ^{6) 8)}, obwohl er nach den Überlegungen von Gleiter ³⁾ nicht auftreten sollte.

Keramische Werkstoffe gewinnen in Forschung und Technik zunehmend an Bedeutung ^{11) 12)}. Die Frage nach der durch Ordnungshärtung möglichen Festigkeitssteigerung in einem keramischen System ist daher ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit.

2. Literaturstand

Die physikalische Ursache der Ausscheidungshärtung liegt in der Wechselwirkung (WW) zwischen Ausscheidungen und beweglichen Versetzungen. Für die Erhöhung der kritischen Schubspannung (KSS), hervorgerufen durch Teilchen der maximalen Wechselwirkungskraft K , die im Abstand l längs der Versetzungslinie liegen, gilt allgemein:

$$\Delta\tau_0 = K/(bl) \quad (b = \text{Burgersvektor}) \quad (2.-1)$$

In Abhängigkeit von der Linienspannung T der Versetzung sind zwei Fälle zu betrachten ^{7) 13) 14)}: Die Versetzung umgeht die Ausscheidungen wenn gilt $K > 2T$. Es findet der Orowanprozeß statt. Ist die Hindernisstärke kleiner, also $K < 2T$, und sind die Teilchen kohärent, so werden sie von der Versetzung durchschnitten. Schneiden kann bei Kohärenzspannungshärtung ^{14) -18)}, Stapelfehlerhärtung ^{7) 19) 20)}, chemischer Härtung ²¹⁾ und Ordnungshärtung ^{3) 10)} auftreten. Im folgenden werden neben geometrischen Grundzusammenhängen die bei MgO in Frage kommenden Mechanismen - Orowanprozeß und Ordnungshärtung - diskutiert.

2.1 Zusammenhang zwischen Volumenbruchteil, Durchmesser und Abstand von Teilchen einer zweiten Phase

Bei der Bewegung von Versetzungen in einer Matrix, die Ausscheidungen enthält, haben Größe und Abstand der Teilchen wesentlichen Einfluß auf die Härte. Folgende geometrische Kenngrößen sind zu unterscheiden:

D_m mittlerer, z.B. metallographisch bestimmter Durchmesser der Teilchen (D_k für Kugeln, D_o für Oktaederkantenlänge)

D_e für die Versetzung wirksamer (oder effektiver) Teilchendurchmesser. Er ergibt sich aus D_m durch Mittelung über die verschiedenen Schnittflächen^m zwischen Teilchen und Gleitebenen. Es gilt: $D_e < D_m$

l_m Abstand der Ausscheidungen längs einer geraden Linie

l_z Mittelpunktabstand der Teilchen bei Anordnung auf einem kubisch primitiven Gitter

l_f Friedel-Länge²³⁾. Abstand der Teilchen längs der Versetzung, wenn sie sich unter der Wirkung der äußeren Spannung an die Ausscheidungen anlegt. Es gilt: $l_m < l_f < l_z$

l_p freie Passierlänge oder Abstand zwischen den Teilchen

Unter Berücksichtigung der Gleitgeometrie von MgO (Fig. 1a), der Oktaeder- bzw. Kugelform der Ausscheidungen (Fig. 1b, 1c) sowie der Annahme, daß Schraubenversetzungen die Härte bestimmen, ergeben sich folgende Beziehungen²²⁾:

$$D_e = \alpha D_m \quad (2.1-2)$$

$$l_m = V_v D_e \quad (2.1-3)$$

$$l_z = D_m \beta (V_v)^{-1/2} \quad V_v = \text{Volumenbruchteil} \quad (2.1-4)$$

$$l_f = \left(\frac{2 T l_z^2}{\Delta \tau_o b} \right)^{1/3} \quad \text{Friedel-Beziehung}^{23)} \quad (2.1-5)$$

$T = \text{Linienanspannung}$

$$l_p = l - D_e \quad l = l_m, l_z \text{ oder } l_f \quad (2.1-6)$$

mit den Konstanten

	α	β
Kugel	0.816	0.724
Oktaeder	1.000	0.687

Eine Mitteilung über die Größenverteilung der Ausscheidungen ist in diesen Gleichungen nicht enthalten.

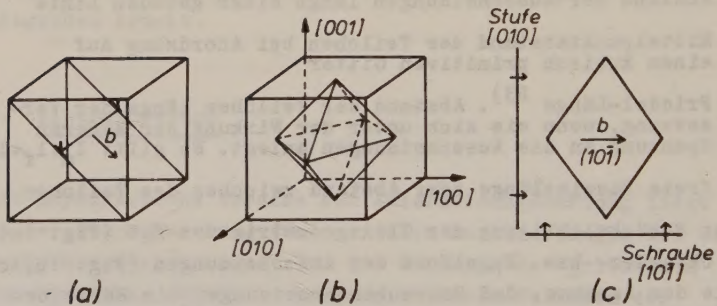


Fig. 1: Gleitgeometrie und oktaederförmige Ausscheidungen in MgO

- Stufenversetzung in einem der vier $\langle 110 \rangle - \{110\}$ -Dodekaeder-Gleitsysteme, die bei $\langle 100 \rangle$ -Verformung unter maximaler Schubspannung stehen
- Orientierung der Spinell-Oktaeder
- Schnitt von Gleitebene und Ausscheidung. Stufenversetzungen treffen am Oktaeder auf eine Kante, die den Winkel $2 \sin \beta = 2 \sin \sqrt{2/3} \approx 109.5^\circ$ einschließt.

2.2 Orowanprozeß

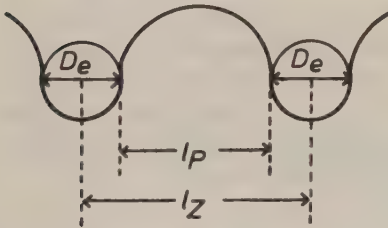
Im Fall des Orowanprozesses biegt sich die Versetzung unter der Wirkung der äußeren Schubspannung zwischen den Hindernissen durch, bis sie eine halbkreisförmige Konfiguration einnimmt (Fig. 2). In dieser Lage wird die größtmögliche Kraft auf die Teilchen übertragen und es gilt:

$F = 2T$. Mit (2.-1) führt dies zur Orowan-Beziehung:

$$\tau_{OR} = 2T / (b l_p) \quad (2.2-1)$$

Für l_p ist der freie mittlere planare Abstand zwischen den Ausscheidungen einzusetzen, also $l_p = l_z - D_e$ (vgl. Kap. 2.1 S. 3).

Fig. 2: Versetzungskonfiguration beim Orowanprozeß



Die Orowanformel gilt nur in erster Näherung. Durch Ashby ²⁴⁾, Kocks ²⁵⁾, Bacon et.al. ²⁶⁾ sowie Foreman und Makin ²⁷⁾ wurde die Originalgleichung verfeinert. Die Korrekturen beziehen sich auf folgende Einflüsse:

1. Die Hindernisse sind statistisch in der Gleitebene verteilt ^{25) 27)}.
2. Die Dipoläste beiderseits der Teilchen ziehen sich gegenseitig an ²⁴⁾.
3. Die Linienspannung längs des Versetzungsbogens ist nicht konstant, sondern hängt vom Versetzungstyp ab ²⁶⁾.
4. Die Linienspannung wird über den äußeren Abschneideradius von der Teilchengröße beeinflusst ²⁶⁾.

Die Auswirkungen dieser Korrekturen auf die theoretische Orowanspannung sind bereits bei Reppich¹⁰⁾ und Grellner²²⁾ ausführlich diskutiert, Näherungsweise gilt²²⁾:

$$\tau_{OR} = (\ln(D_e/r_i \ln(l_p/r_i)))^{3/2} (Gb/l_z) A \ln(l_z/r_i)$$

mit

$$A = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} & \text{für Stufenversetzungen} \\ \frac{1}{2\pi(1-\nu)} & \text{für Schraubenversetzungen} \end{cases}$$

ν = Querkontraktionszahl

r_i = innerer Abschneideradius

Ein von Grellner angegebenes Iterationsverfahren berücksichtigt die oben genannten Einflüsse genauer. Es wurde bei der Berechnung der theoretischen Orowanspannung verwendet. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Dort ist die (über der Wurzel des Volumenbruchteils V_v der zweiten Phase) normierte Orowanspannung als Funktion der Größe von oktaeder- bzw. kugelförmigen Ausscheidungen aufgetragen.

Oktaeder bewirken eine höhere Orowanspannung als Kugeln. Bemerkenswert erscheint die Abhängigkeit der normierten Orowanspannung vom Volumenbruchteil. Sie ist darauf zurückzuführen, daß beim Umgehen nicht der Zentrenabstand, sondern die freie Passierlänge l_p in die Gleichungen eingeht. Dementsprechend ist die Abhängigkeit bei großem V_v beträchtlich, verschwindet aber für $V_v \rightarrow 0$.

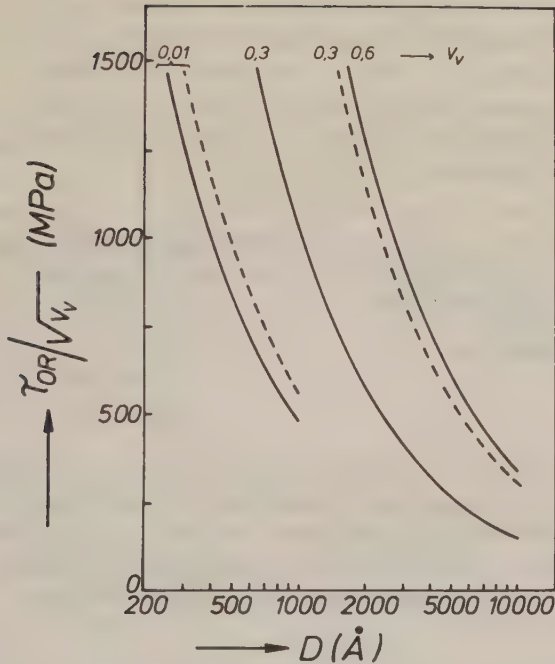


Fig. 3: Normierte theoretische Orowanspannung für Kugeln (—) und Oktaeder (---) in Abhängigkeit von der Teilchengröße mit dem Volumenbruchteil als Parameter.

2.3 Ordnungshärtung

Bei den Modellen der Ordnungshärtung werden kohärente, spannungsfreie, geordnete Ausscheidungen vorausgesetzt. Schneidet eine Versetzung solche Teilchen, so zerstört sie unter Energieaufwand in ihrer Gleitebene die Ordnung der Ausscheidungen, sie erzeugt Antiphasengrenzfläche (APG) mit der Energie γ . Durch die Abscherung entsteht gleichzeitig neue Oberfläche der spezifischen Energie γ' zwischen

der Versetzungen des Paares in Matrix und Ausscheidung. Da die dynamischen Aspekte der Versetzungsbewegung berücksichtigt werden, sind Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der KSS möglich.

Für das System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ kommt bei kleinen Teilchen nur Ordnungshärtung kombiniert mit chemischer Härtung in Frage (Kap. 3.1 S. 10). Bei Reppich¹⁰⁾ sind die sich ergebenden Zusammenhänge zwischen KSS, APG-Energie, Oberflächenenergie sowie Teilchengröße und Volumenbruchteil insbesondere für kleine Ausscheidungen behandelt. Dabei werden die Arbeiten von Gleiter und Hornbogen sowie Brown und Ham zugrunde gelegt.

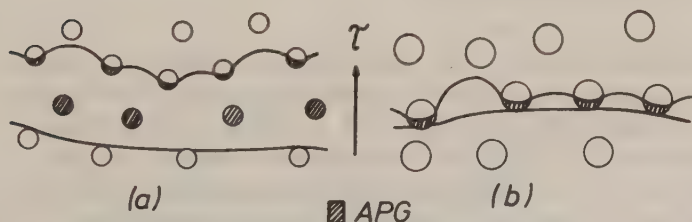


Fig. 5: Bei schwacher Paarkopplung verlaufen die Versetzungen entlang verschiedener Teilchen (a), im Fall der starken Paarkopplung berühren sie dieselben Ausscheidungen (b).

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Teilchengrößen liegen im Bereich $100 \text{ \AA} < D < 15000 \text{ \AA}$. Für Ausscheidungen dieser Größe kann die chemische Härtung vernachlässigt werden^{9) 10) 29)}. In den aus der Literatur bekannten Untersuchungen³⁰⁾⁻³²⁾ liegen wesentlich kleinere Teilchen und somit schwache Paarkopplung (Fig. 5a) vor. Bei größeren Ausscheidungen ($D > 100 \text{ \AA}$) verlaufen beide Versetzungen entlang der gleichen Teilchen, es tritt der Fall der starken Paarkopplung ein (Fig. 5b). Die zum Schneiden erforderliche Spannung ist nach Gleiter und Hornbogen²⁾ etwa gleich der halben Orowanspannung, wobei aber für l_p der Zentrenab-

stand und nicht der kleinste Abstand zwischen den Teilchen einzusetzen ist:

$$\Delta \tau_s = \frac{1}{2} \frac{G}{l_z} b \approx \frac{1}{2} \tau_{OR}$$

Nach dieser Beziehung ist die KSS unabhängig von der APG-Energie, wenn diese nur groß genug ist, um starke Paarkopplung zu erzwingen. Eine Temperaturabhängigkeit ergibt sich nur indirekt über den Schubmodul.

3. Experimenteller Teil

3.1 Die Wahl des Materials

Das Zustandsschaubild (Fig. 6) des Systems $MgO-Fe_2O_3$ stellt einen Ausschnitt des ternären Phasendiagramms $MgO-FeO-Fe_2O_3$ dar. Das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig³⁴⁾. Unter Atmosphärenbedingungen ist der Anteil an Fe^{2+} bei großen Eisenkonzentrationen sehr klein. MgO und FeO bilden eine lückenlose Mischkristallreihe^{35) 36)}. Das Fe^{2+} bewirkt keine merkliche Mischkristallhärtung, da sich die Ionenradien von Fe^{2+} und Mg^{2+} kaum unterscheiden (Tabelle 1). Die mechanischen Eigenschaften von eisenlegierten MgO -Kristallen werden vom Fe^{3+} bestimmt¹⁰⁾.

Im System $MgO-Fe_2O_3$ kann das Fe^{3+} in Form des geordneten Magnesia-Eisen-spinells als zweite Phase ausgeschieden werden. Die Gitterkonstante dieser Ausscheidungen hat fast genau die doppelte Größe von der des MgO ^{37) 38)}. Die stets kohärenten Spinellteilchen sind deshalb weitgehend verzerrungsfrei.

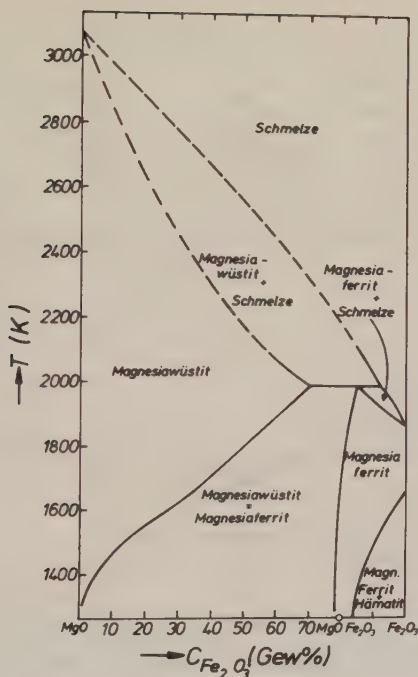


Fig. 6: Phasendiagramm von MgO-Fe₂O₃ nach Phillips ³³⁾.

Das Zweiphasengebiet MgO+MgFe₂O₄ gestattet Messungen über große Bereiche von Temperatur und Zusammensetzung. Methoden zur Herstellung von eisenhaltigen MgO-Ein- ³⁷⁾ und Polykristallen ³⁹⁾ sind bekannt. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Härte wurde bereits gemessen ¹⁰⁾. Mit Fe₂O₃ legiertes MgO stellt somit ein geeignetes keramisches Material für die Untersuchung der Ordnungshärtung dar. In Tabelle 1 sowie Fig. 7 und 8 sind noch einige wichtige Materialeigenschaften zusammengestellt.

Tabelle 1:

Gitterkonstanten ⁴⁰⁾		Ionenradien ⁴¹⁾	
MgO	4.211 Å	Mg ²⁺	0.66 Å
MgFe ₂ O ₄	8.383 Å	Fe ²⁺	0.74 Å
MgFe ₂ O ₄		Fe ³⁺	0.64 Å
Ausscheidung ⁺⁾	8.42 Å	O ²⁻	1.32 Å

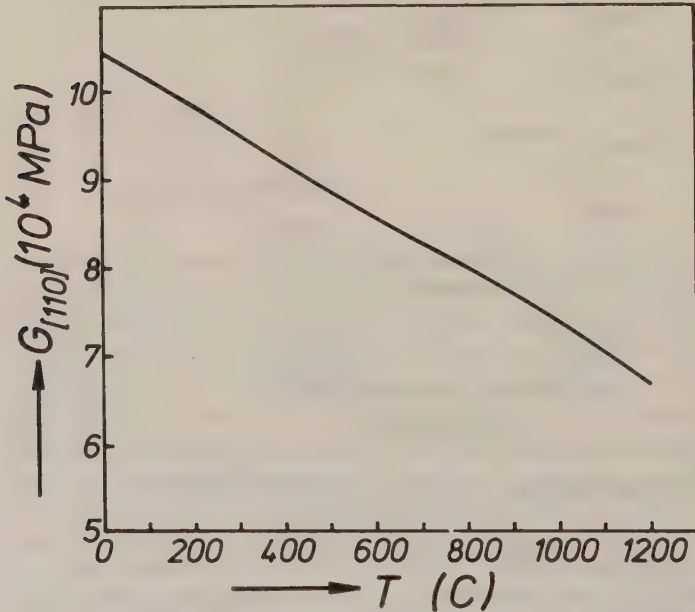


Fig. 7: Temperatureabhängigkeit des Schubmoduls $G_{\{110\}}$ von MgO ⁴²⁾.

⁺⁾ Nach Wirtz und Fine ³⁷⁾ sowie Groves und Fine ³⁸⁾ wird der Misfit zwischen Matrix und Ausscheidung, der nur 0,46 % beträgt, durch Abweichungen von der Stöchiometrie ausgeglichen, so daß stets gilt:
 $a(\text{Spinell}) \approx 2a(\text{MgO})$.

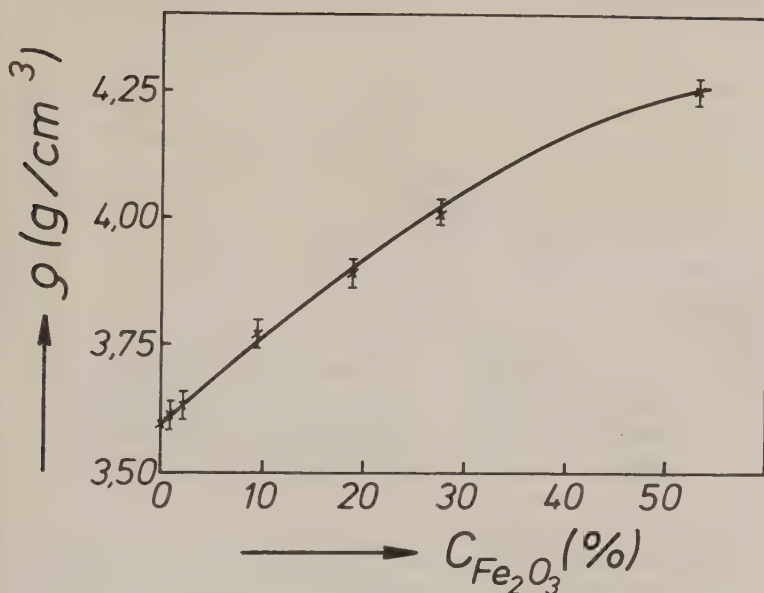


Fig. 8: Dichte von $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (eigene Messung).

3.2 Herstellung des Probenmaterials

Die Herstellung des einkristallinen Materials erfolgt nach dem Verfahren von Wirtz und Fine³⁷⁾. In eine durch nasses Vermahlen hergestellte Pulvermischung aus reinem MgO und Fe_2O_3 (Tabelle 2) wurden MgO -Einkristalle der Qualität 3N (Tabelle 3) mit Abmessungen von etwa $2.5 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$ eingelegt und einer Diffusionsglühung unterzogen. Über die Pulverzusammensetzung läßt sich die Konzentration der Fe^{3+} -Quelle einstellen und somit der Fe -Gehalt des fertigen Einkristalls festlegen.

Tabelle 2: Verunreinigung der zur Dotierung verwendeten MgO- und Fe₂O₃-Pulver ^{+) in Gew.-ppm nach Angabe des Herstellers}

	Cl	SO ₄	PO ₄	CO ₂	N	Cu	Mn	Zn	Ca	Ba	Na	K
MgO	100	110	20	1,5%	20	10	50	-	300	50	0,2%	50
Fe ₂ O ₃	100	10	-	-	50	-	-	50	500	-	-	-

Tabelle 3: Verunreinigung der verwendeten MgO-Einkristalle nach Angabe des Herstellers ⁺⁺⁾. Falls nicht anders vermerkt, handelt es sich im weiteren um Material der Qualität 3N ("3-Neuner-MgO" mit 99.9 % Reinheit)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	ZrO ₂	Ni	B	Fe
3N	20	800	100	10	5	10	2	5	< 100
4N	15	30	50	-	-	0,5	-	-	< 20

(Angaben in Gew.-ppm)

^{+) Hersteller: E. Merck, Darmstadt}

<sup>++) Bezugsquellen: 4N-Material: W. C. Spicer, England
3N-Material: W. C. Spicer, England
Feldmühle, Flochingen</sup>

Tabelle 4: Pulverzusammensetzung (c_p) und mittlere Analysenwerte der geglühten Einkristalle aus Mikrosonden- (c_{mi}) sowie magnetischer (c_{ma}) Messung ^{+) bei der Herstellung von $MgO-Fe_2O_3$ -Einkristallen. Die Angabe Δc_{mi} bezieht sich auf Konzentrationsschwankungen innerhalb einer Probe, während $\Delta \bar{c}_{ma}$ die Abweichung zwischen verschiedenen Kristallen angibt.}

c_p	c_{mi}	c_{ma}	$\pm \Delta c_{mi}$	$\pm \Delta \bar{c}_{ma}$
4.3	1.6	1.2	0.1	0.3
11	3.2	2.1	0.3	0.5
27	12	9.7	1.0	1.9
43	22	19	1.8	3.0
67	34	29	2.1	2.8
100	61	53	3.9	4.9
(Gew.-%- Fe_2O_3)			(Abs.Abw.in %)	

Aus der Temperaturabhängigkeit des Fe^{3+} -Diffusionskoeffizienten ⁴³⁾ im MgO und der Forderung nach homogen legierten Proben ergeben sich Glühzeiten von 1500 h bei 1800 K. Bei diesen Temperaturen zerfällt ein Teil des Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Außerdem dampft Fe_2O_3 ab. Dies hat zur Folge, daß der Herstellungsprozeß von Zufälligkeiten abhängt und nur schlecht reproduzierbar ist.

Nach Abspalten der Randflächen wurden die hergestellten Proben mit Hilfe der Mikrosonde auf Homogenität und Fe-Gehalt überprüft.

+) Bei der magnetischen Messung wurde, unter der Annahme, daß der gesamte Fe^{3+} -Anteil ausgeschieden ist, von V_v auf c_{ma} umgerechnet.

Die Auswertung der Mikrosondenmessung erfolgte nach dem von Hering ⁴³⁾ verwendeten Korrekturverfahren ⁺⁾ . In Tabelle 4 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Materialien zusammengestellt.

Die mit der Mikrosonde ermittelten Fe_2O_3 -Konzentrationen liegen stets höher als die Werte der magnetischen Messung. Dies könnte zunächst auf systematische Fehler in einem oder in beiden Verfahren hinweisen. Da jedoch die Mikrosonde auf das Gesamteisen, also Fe^{2+} und Fe^{3+} anspricht, während beim magnetischen Verfahren (Kap. 3.4.3 S. 21) nur der Fe^{3+} -Gehalt über den Volumenbruchteil der Spinells bestimmt wird, ist dieser Unterschied vermutlich auf den Fe^{2+} -Anteil zurückzuführen. Das Fe^{2+} beeinflusst die plastischen Eigenschaften kaum ¹⁰⁾. Im weiteren beziehen sich deshalb Konzentrationsangaben stets auf magnetisch gemessene Werte.

Bei der Herstellung entstanden gelegentlich Kristalle mit anderen Konzentrationen oder größeren Inhomogenitäten. Für die Messungen wurden jedoch nur Kristalle verwendet, die der Spezifikation von Tabelle 4 entsprechen.

3.3 Probenvorbereitung und mechanische Messungen

Nach dem Herstellungsprozeß der Kristalle erfolgte zunächst eine Lösungsglühung von 100 h bei 1870 K an Luft mit anschließender schneller Abkühlung. Durch Sägen, Spalten sowie Schleifen wurden aus dem homogenisierten Material quaderförmige Verformungsproben mit $\{100\}$ -Begrenzungsflächen von guter Planparallelität hergestellt. Die Größe der Proben lag zwischen $1,5 \times 1,5 \times 4 \text{ mm}^3$ und $3,5 \times 3,5 \times 6 \text{ mm}^3$. Die folgende thermische Behandlung bestand aus einer Glühung an Luft bei 1070 K mit Auslagerungszeiten von 0,5 bis 1200 h. Vor dem Versuch wurden die Proben mit dem Mikrometer vermessen und gewogen, um die Länge über das spezifische Gewicht zu bestimmen.

+) Näheres zur Mikrosondenmessung siehe Kap. 8.4.1 S.78

Als experimentelles Maß für den plastischen Formänderungswiderstand bietet sich die kritische Schubspannung (KSS) an. Die Wahl dieser Meßgröße ist sinnvoll, da sich auch die Modelle zur Ausscheidungs- und Mischkristallhärtung auf die KSS beziehen.

Die Bestimmung der KSS erfolgte an [001] -orientierten Proben im Druckversuch mit Hilfe einer elektronischen Festigkeitsprüfmaschine (Fabrikat Instron). Ein an anderer Stelle beschriebener Hochtemperaturzusatz mit PID-Regler ⁴⁴⁾ gestattet es, Temperaturen bis 1870 K anzuwenden. Für Aufheizen und Einstellen des Temperaturgleichgewichtes benötigt diese Apparatur ungefähr 30 min. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung am Ort der Probe ist mit ± 20 K anzusetzen, während die Schwankung im Verlauf des Versuches maximal ± 2 K beträgt.

Nach der Verformung wurden die Proben entlastet und schnell abgekühlt, um sie für weitere Untersuchungen verwenden zu können. Die KSS ergibt sich als die Schubspannung, unter der sich das Material um 0,2 % plastisch verformt:

$\tau_0 = \tau(\epsilon = 0.002)$ aus den mit konstanter Querhauptgeschwindigkeit gefahrenen Fließkurven. Da der Übergang zwischen elastischer Gerade und plastischem Bereich (Fig. 9) deutlich ausgeprägt ist, liefert dieses Vorgehen einen Wert für τ_0 , der kaum von der beginnenden Verfestigung abhängt.

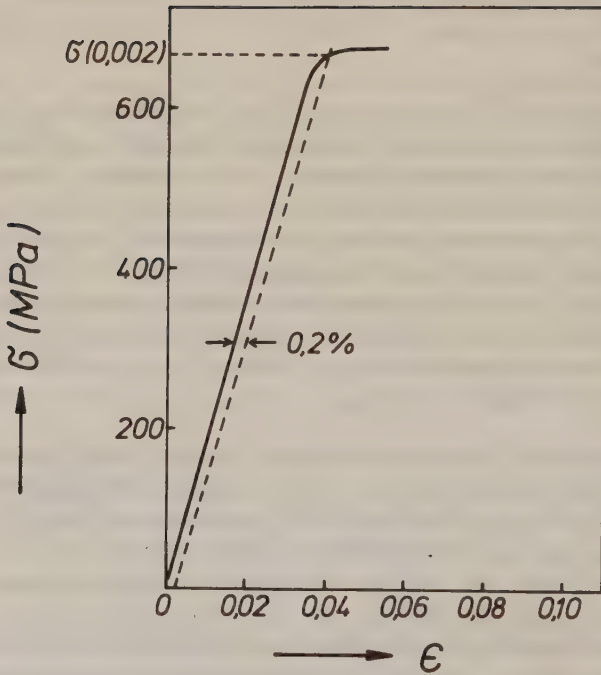


Fig. 9: Verformungskurve von $\text{MgO-9.7 \% Fe}_2\text{O}_3$ bei $T = 670 \text{ K}$ und $\dot{\epsilon} = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Wegen des Schmid-Faktors $1/2$ ergibt sich $\tau_0 = 1/2 \sigma(0.002) = 330 \text{ MPa}$.

3.4 Bestimmung von Teilchengröße und Volumenbruchteil

3.4.1 Abdruckverfahren

Bei größeren Ausscheidungen kam das Abdruckverfahren zur Anwendung. Die Proben wurden auf {100}-Flächen diamantpoliert, 10 min. lang bei 20 °C in einer Lösung, bestehend aus 60 % H_2O , 30 % c.HCl und 10 % c. NH_4Cl ⁴⁵⁾, geätzt, erst mit dest. H_2O , dann mit Alkohol gereinigt und schließlich mit Platin-Kohle schräg bedampft. Die Kohlefilme ließen sich in Wasser mit Netzmittel (Spüli) ohne Schwierigkeiten ablösen. Die Untersuchung der Folien erfolgte in einem Mikroskop vom Typ Siemens Elmiskop Ia.

Beim Ätzen entstehen am Übergang Matrix-Teilchen abgerundete Kanten. Dieser Effekt begrenzt Meßgenauigkeit ⁴⁾ und Anwendungsbereich des Abdruckverfahrens. Die Unschärfe der Kanten beträgt etwa 50 Å, so daß es nicht sinnvoll erscheint, diese Methode bei Teilchendurchmessern kleiner als etwa 400 Å anzuwenden. Bild 1a zeigt den Abdruck einer Probe mit größeren Ausscheidungen, während im Bild 1b die Brauchbarkeitsgrenze des Verfahrens erreicht ist.

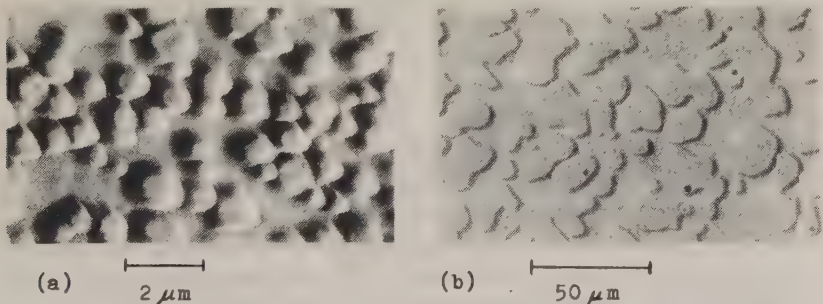


Bild 1: (a) Kohlefilm-Direktabdruck von einer $\text{MgO-53 \% Fe}_2\text{O}_3$ Probe. Mit dem Schnittlinienverfahren ⁴⁶⁾ ergibt sich der Teilchendurchmesser $D_k = 12.000 \text{ Å}$.
(b) Bei Oktaedern mit etwa 400 Å Kantenlänge ist die Auflösungsgrenze des Abdruckverfahrens erreicht.

⁴⁾ Zur Meßgenauigkeit siehe Fehlerabschätzung Kap. 8.4.4 S.82

Die quantitative Auswertung der Bilder erfolgte nach dem Linienschnittverfahren von Exner ⁴⁶⁾. Die Verteilung der Sehnenlängen wird aus den Schnitten zwischen Ausscheidungen und einem Raster paralleler Linien bestimmt. Hieraus lassen sich Volumenbruchteil V_v und mittlere Teilchengröße D_m als drittes Moment der äquivalenten Kugeldurchmesserverteilung berechnen. Die Bilder lieferten jeweils 100 bis 150 Sehnenlängen. Jeder Meßpunkt stellt den Mittelwert aus drei bis vier Aufnahmen von verschiedenen Probenstellen dar.

3.4.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

Die Hauptschwierigkeit bei der TEM liegt in der Präparation durchstrahlbarer Folien. Die für reine MgO-Einkristalle entwickelte chemische Dünnungsmethode ⁴⁷⁾ versagt bei Fe_2O_3 -Gehalten über 2 %. Bei chemischer Politur löst sich der Spinell langsamer auf als die Matrix. Die dadurch bedingten Ätzeffekte beschränken die Anwendbarkeit der chemischen Dünnung auf kleine Fe-Konzentrationen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von TEM-Folien ist die Ionendünnung ⁴⁸⁾. Das Verfahren liefert sehr gute Präparate, erfordert aber erheblichen Zeitaufwand. Die TEM kam deshalb nur zu Eichzwecken und in Fällen, in denen andere Meßmethoden versagten, zum Einsatz. Die mittels chemischer oder Ionendünnung hergestellten Folien wurden beidseitig mit Kohle bedampft. Dies ist notwendig, um elektrostatische Aufladung während der Durchstrahlung zu verhindern. Die Untersuchung der Proben erfolgte in einem Elektronenmikroskop vom Typ Philips EM 300 bei 100 kV Beschleunigungsspannung. Bei der Foliendickenmessung kam die Latex-Methode nach v. Heimendahl ⁴⁹⁾ zur Anwendung. Mit ihrer Hilfe ließen sich im Fall oktaederförmiger Ausscheidungen mittlere Kantenlänge und Volumenbruchteil nach dem von Knoch ⁹⁾ angegebenen Verfahren bestimmen. Bild 2 auf Seite 26 zeigt Beispiele von Durchstrahlungsaufnahmen.

3.4.3 Magnetische Messung

Nach Wirtz und Fine ³⁷⁾ kann die Größe von Spinellausscheidungen im MgO aus Magnetisierungskurven bestimmt werden. Der Magnesia-Eisen-Spinell ist antiferrimagnetisch. Liegt er in Form kleiner Ausscheidungen in der MgO-Matrix vor, ist superparamagnetisches Verhalten zu beobachten. Für das Auftreten des Superparamagnetismus sind folgende Materialeigenschaften erforderlich ³⁷⁾:

1. Die Ausscheidungen tragen ein spontanes magnetisches Moment.
2. In den Ausscheidungen sind keine Blochwände enthalten.
3. Die Magnetisierung der Matrix ist gegen die von den Ausscheidungen hervorgerufene zu vernachlässigen.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich die Magnetisierung durch das Gleichgewicht zwischen thermischer Energie und ausrichtender Kraft des äußeren Feldes auf die Momente. Für eine Teilchengröße gilt die klassische Langevin-Beziehung. In die Magnetisierung einer realen Probe geht die Größenverteilung der Ausscheidungen ein. Nach Becker ⁵⁰⁾ und Cahn ⁵¹⁾ gelten die nachfolgenden Beziehungen:

Die Magnetisierung ergibt sich zu

$$M = \int M(V) n(V) dV \quad (3.4.3-1)$$

mit: $M(V)$ = Magnetisierung der Teilchen mit
Volumen V

$n(V) dV$ = Anzahl der Teilchen/Volumen mit
Volumen zwischen V und $V+dV$.

Für $M(V)$ kann geschrieben werden:

$$M(V) = M_{sp} V L(X) \quad (3.4.3-2)$$

mit: M_{sp} = Spontane Magnetisierung des reinen Spinells, so daß $M_{sp} V$ das Moment eines Teilchens mit Volumen V darstellt.

$L(X)$ = Langevinfunktion zum Argument

$$X = \mu_0 M_s V H / (kT)$$

Im Fall großer Feldstärke, d.h. $\mu_0 M_s V H \gg kT$ für alle V , kann für $L(X)$ näherungsweise gesetzt werden:

$$L(X \rightarrow \infty) = 1 - 1/X = 1 - (kT)/(\mu_0 M_s V H) \quad (3.4.3-3)$$

(3.4.3-1) und (3.4.3-2) in (3.4.3-3) eingesetzt:

$$M(V) = M_{sp} V n(V) \left(1 - \frac{k T}{\mu_0 M_s V H} \right) \quad (3.4.3-4)$$

oder

$$M = \int M_{sp} V n(V) dV - \int \frac{k T}{\mu_0} \frac{1}{H} n(V) dV \quad (3.4.3-4)$$

Das erste Integral stellt die Sättigungsmagnetisierung der Probe dar, das zweite enthält die Teilchenanzahl.

Vereinfacht gilt:

$$M = V_v M_{sp} - \frac{k T}{\mu_0} \frac{1}{H} N_v \quad (3.4.3-5)$$

mit N_v = Teilchenzahl/Volumen

Nach Gleichung (3.4.3-5) lassen sich Volumenbruchteil und Größe der Ausscheidungen bestimmen. In einer Auftragung von M über $1/H$ ergibt sich für großes H eine Gerade. Aus ihrer Extrapolation auf $1/H = 0$ (d.h. $H \rightarrow \infty$) folgen Sättigungsmagnetisierung M_s und Volumenbruchteil V_v :

$$M_s = V_v M_{sp} = M(1/H \rightarrow 0)$$

$$V_v = M_s / M_{sp} \quad (3.4.3-6)$$

Aus der Steigung, gegeben durch $S = M_s / (1/H_1) = M_s H_1$ (Fig.10), läßt sich die Teilchenzahl bestimmen:

$$S = \frac{dM}{d(1/H)} = M_s H_1 = \frac{k T}{\mu_0} N_v$$

$$N_v = \frac{\mu_0}{k T} M_s H_1 \quad (3.4.3-7)$$

Das mittlere Volumen der Teilchen beträgt somit:

$$\bar{V} = \frac{V_v}{N_v} = \frac{k T}{\mu_0 M_{sp} H_1} \quad (3.4.3-8)$$

Aus dem Volumen der Teilchen kann, unter Berücksichtigung ihrer Geometrie, ein mittlerer Durchmesser errechnet werden. Das Gesamtvolumen der Ausscheidungen bestimmt diesen Mittelwert. Das arithmetische Mittel der Durchmesser, das in Bezug auf Härtingsmodelle angebracht wäre, ergäbe etwas andere Werte. Dieser Fehler hat sich jedoch nirgends störend bemerkbar gemacht.

Zur Aufnahme von Magnetisierungskurven war der Bau einer magnetischen Waage erforderlich. Konstruktive und experimentelle Einzelheiten sind im Anhang Kap. 8.1 und 8.2 beschrieben. Die Magnetisierungskurve stellt sich bei der Messung mit der magnetischen Waage nach Faraday als Zusammenhang zwischen Feldstärke H , Feldgradient dH/dz und Kraft auf die Probe dar. Bei der Umrechnung auf $M = f(H)$ ist zu beachten:

1. Die Magnetisierung der Proben erfolgt bis in die Sättigung. Somit ist die Gleichung $K = \mu_0 \chi H dH/dz$, die bei Paramagneten gilt und Linearität zwischen M und H voraussetzt, nicht anwendbar.
2. Das Feld H_i im Inneren der Probe weicht in Abhängigkeit vom Volumenbruchteil des Spinells vom außen gemessenen Feld H_a ab. Die Entmagnetisierung kann bei großen Volumenbruchteilen nicht vernachlässigt werden.

Die für die Auswertung verwendeten Beziehungen sind im Anhang Kap. 8.2 abgeleitet. Fig. 10 zeigt Beispiele von Magnetisierungskurven.

Die magnetische Teilchengrößenbestimmung ergab bis zu Volumenbruchteilen von 2 % gute Übereinstimmung mit TEM-Werten (Fig. 12b S. 29). Bei größeren Volumenbruchteilen als 3 % ließen sich die Meßkurven wegen der begrenzten Genauigkeit nicht auf Teilchengrößen auswerten⁺⁾ . Trotzdem gestattet die magnetische Messung auch in diesem Fall eine wesentlich einfachere und genauere Bestimmung des Volumenbruchteils⁵²⁾ als metallographische Methoden.

+) Die Begründung findet sich in der Fehlerbetrachtung Kap. 8.4.3 und 8.4.4 S. 82

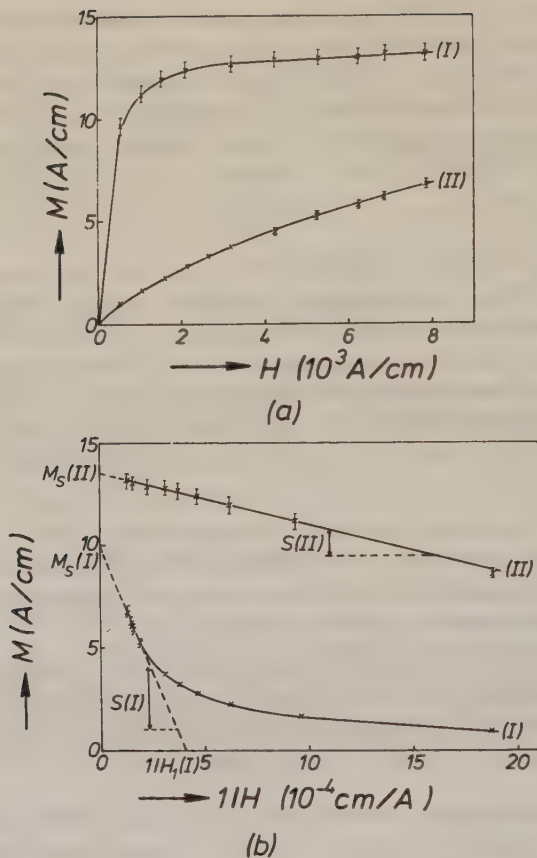


Fig. 10: Magnetisierungskurven von $\text{MgO-0,85 \% Fe}_2\text{O}_3$ -Einkristallen (a). Die Kurven (I) sind an einer nach Lösungsglühung abgeschreckten Probe gemessen, während für Kurve (II) das Material anschließend 13,5 h bei 1070 K gealtert wurde. Aus der Auftragung $M = f(1/H)$ (Fig. b) ergeben sich Oktaederkantenlänge bzw. Volumenbruchteil für (I): $63 \text{ \AA} / 0.59 \%$; für (II): $145 \text{ \AA} / 0.82 \%$. Fehlerbalken sind nur eingetragen, wenn sie die Symbolgröße überschreiten.

4. Ergebnisse

4.1 Alterungskinetik

Um Aussagen über Ausscheidungs- und Alterungskinetik zu erhalten, wurden Proben mit Fe_2O_3 -Gehalten von 0.71 % bis 53 % bei 1870 K lösungsgeglüht, schnell abgekühlt und anschließend bei 1070 K für verschiedene Zeiten ausgelagert. In Abhängigkeit vom Fe_2O_3 -Gehalt ändert sich die Morphologie der Ausscheidungen. Es treten oktaederförmige Teilchen, dendritisches Gefüge ⁺⁾ sowie globulare Partikel auf.

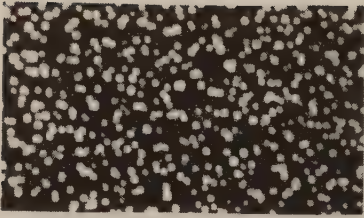
Bis zu Volumenbruchteilen von 20 % scheidet sich der Magnesiaferrit in Form regelmäßiger kohärenter Oktaeder aus. Die TEM-Bilder 2a bis 2b stellen eine $\langle 100 \rangle$ -Projektion der Probe dar. Da die Habitusebenen der Teilchen vom Typ $\{111\}$ sind und die Achsen der Oktaeder in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen liegen, bilden sich die Ausscheidungen als Quadrate ab, deren Kanten parallel zu $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufen ³⁷⁾.

Die Messung der Oktaederkantenlänge D_0 erfolgte bei kleinen Volumenbruchteilen auf magnetischer Basis, bei mittleren durch TEM und bei großen über das Abdruckverfahren. Die Überprüfung der magnetischen Messung durch TEM (Fig. 12b) zeigt gute Übereinstimmung.

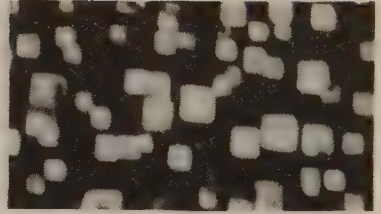
Zellular dendritischer Habitus des Spinells trat ausschließlich im Material MgO-20 % Fe_2O_3 auf. Die Platten der Dendriten liegen in $\{100\}$ -Ebenen (Bild 2d, Fig. 11). Als Maß für die Feinheit des Gefüges wurde die mittlere Breite der Dendriten D_d gewählt.

Bei größeren Fe_2O_3 -Gehalten als 30 % stellten sich kugelähnliche, globulare Ausscheidungen ein (Bild 2e, f). Ihre Oberflächen sind unregelmäßig gekrümmt und haben sowohl konkave als auch konvexe Anteile. Zur quantitativen Beschreibung dient in diesem Fall der mit dem Exner-Verfahren ⁴⁶⁾ ermittelte Kugeldurchmesser D_k .

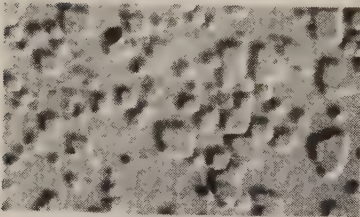
+) Dieser Ausdruck bezieht sich hier nur auf die Form der Ausscheidungen. Die Proben sind einkristallin.



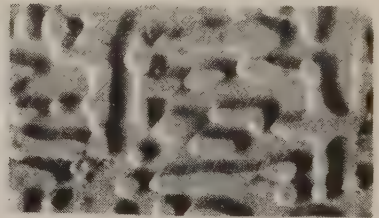
(a) $t_a = 200 \text{ h}$
 $V_v = 2 \%$
 $D_o = 180 \text{ Å}$



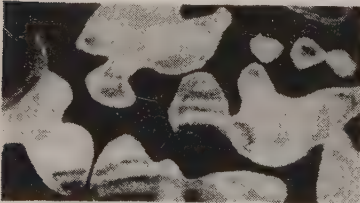
(b) $t_a = 1200 \text{ h}$
 $V_v = 10 \%$
 $D_o = 510 \text{ Å}$



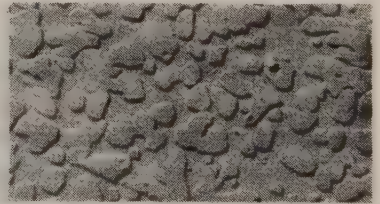
(c) $t_a = 200 \text{ h}$
 $V_v = 20 \%$
 $D_o = 900 \text{ Å}$



(d) $t_a = 200 \text{ h}$
 $V_v = 30 \%$
 $D_d = 3000 \text{ Å}$



(e) $t_a = 200 \text{ h}$
 $V_v = 62 \%$
 $D_k = 11000 \text{ Å}$



(f) $t_a = 200 \text{ h}$
 $V_v = 62 \%$
 $D_k = 7000 \text{ Å}$

Bild 2: Oktaederförmige Teilchen (a-c), dendritisches Gefüge (d) und globulare Ausscheidungen (e,f) in $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$. Die Bilder sind typisch für die Ausscheidungs-morphologie bei den verschiedenen Volumenbruchteilen. Die Auslagerung erfolgte bei $T = 1070 \text{ K}$. Bild a,b,e: TEM-Dunkelfeld; Bild c,d,f: Kohlefilm-Abdruck.

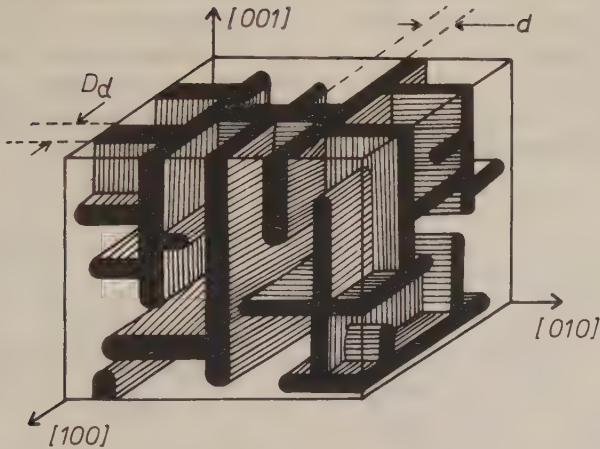
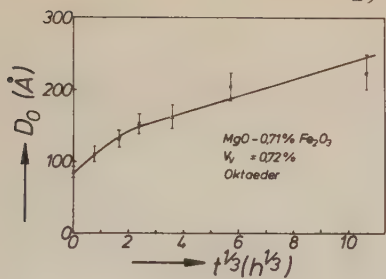


Fig. 11: Kristallographische Anordnung der zellularen Dendriten in $\text{MgO-29 \% Fe}_2\text{O}_3$. Die mittlere Dendritenbreite D_d ist ein Maß für den Alterungszustand des Gefüges.

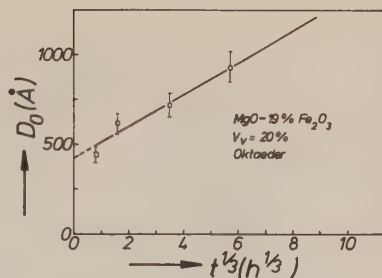
Die Bestimmung des Volumenbruchteils erfolgte der größeren Genauigkeit wegen stets durch magnetische Messung. Mit Ausnahme des Material $4\text{N-MgO-0.85 \% Fe}_2\text{O}_3$ erwies sich der Volumenbruchteil bei allen vorkommenden Fe_2O_3 -Konzentrationen als unabhängig von der Auslagerungszeit. Offensichtlich scheidet sich bereits während der Abkühlung der Proben von Homogenisierungs- auf Raumtemperatur der gesamte Spinell quantitativ aus 9) 53) 54).

Abschrecken des Materials nach der Lösungsglühung bewirkte besonders bei mittleren Konzentrationen Risse in $\langle 100 \rangle$ - Richtungen. Die Abkühlung erfolgte deshalb etwas verlangsamt über einen Zeitraum von etwa 5 min. Zu Beginn der Alterung lag das gesamte Fe^{3+} bereits in ausgeschiedener Form vor.

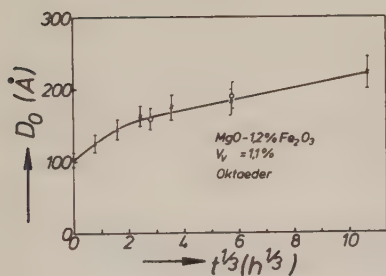
In Fig. 12 sind die jeweils adäquaten Kenngrößen Oktaederkantenlänge D_o , Dendritenbreite D_d und Kugeldurchmesser D_k , die sich nach Alterung bei $T = 1070$ K ergeben, über der Auslagerungszeit als $D_{o,d,k} = f(t_a^{1/3})$ aufgetragen. Die Meßpunkte liegen annähernd auf Geraden mit Achsenabschnitten bei $t_a = 0$. Nur bei kleinen Konzentrationen (Fig. 12a,b) treten Abweichungen auf.



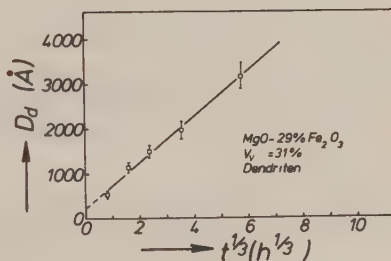
(a)



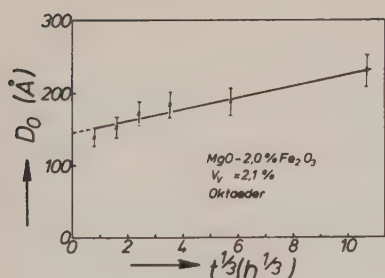
(e)



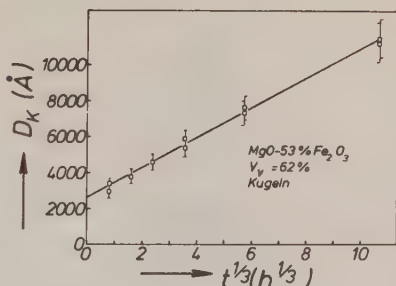
(b)



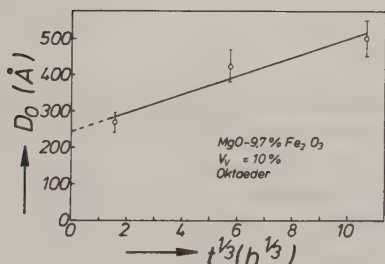
(f)



(c)



(g)



(d)

Fig. 12:

Alterungskinetik von MgO- Fe_2O_3 . Symbole:

x magnetische Messung

o TEM

▣ Abdruck

Magnetische Messung und TEM liefern übereinstimmende Werte (b).

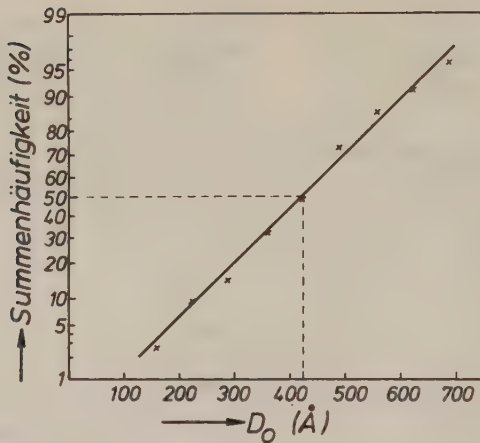


Fig. 13: Summenhäufigkeit der Kantenlängen von Oktaedern in $\text{MgO-9.7 \% Fe}_2\text{O}_3$ nach 190 h Auslagerung bei 1070 K. Die Oktaedergrößen sind normalverteilt.

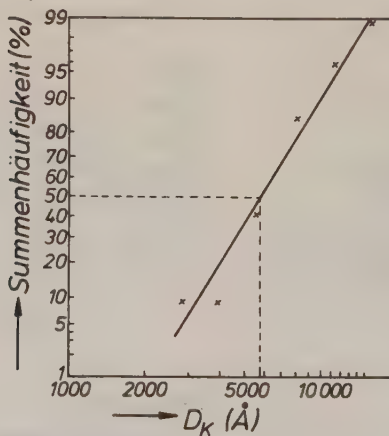


Fig. 14: Summenhäufigkeit der Teilchendurchmesser in $\text{MgO-53 \% Fe}_2\text{O}_3$ nach 190 h Auslagerung bei 1070 K. Die mit dem Schnittlinienverfahren von Exner ⁴⁶⁾ bestimmten Kugeldurchmesser folgen einer logarithmischen Normalverteilung.

Das Teilchenwachstum folgt dem von Lifshitz und Slyzow⁵⁵⁾ sowie Wagner⁵⁶⁾ angegebenen Zeitgesetz für die Ostwaldreifung:

$$\bar{D}^3 - \bar{D}_0^3 = C t_a$$

$\bar{D}_0$ = Teilchendurchmesser zur Zeit $t_a = 0$

C = temperaturabhängige Konstante

Da der Einfluß der Größenverteilung der Ausscheidungen auf die Ordnungshärtung modellmäßig nicht erfaßt ist, wurde die Teilchendurchmesserverteilung nur an einigen Proben bestimmt. Die Kantenlängen der Oktaeder sind normalverteilt (Fig. 13). Dieses Ergebnis war nach Knoch⁹⁾ zu erwarten. Die unregelmäßig geformten Teilchen bei hohen Volumenbruchteilen sind dagegen logarithmisch-normalverteilt (Fig. 14).

4.2 KSS nach isothermer Auslagerung

Die Messung der KSS nach isothermer Auslagerung erfolgte nach einer Wärmebehandlung der Verformungsproben, wie sie bereits in Kap. 4.1. S. 25 beschrieben ist. Die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung τ_0 von Auslagerungszeit und Volumenbruchteil, die sich bei Verformung mit der Geschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 970 K ergibt, ist in Fig. 15 dargestellt.

Bei oktaedrischen Ausscheidungen mit kleinen Volumenbruchteilen (Fig. 15a bis 15d) nimmt τ_0 zu größeren Auslagerungszeiten hin ab. Bei mittleren Volumenbruchteilen und Teilchengrößen ist dieses Verhalten weniger stark ausgeprägt (Fig. 15e). Der Härteverlauf bei den unregelmäßig geformten globularen Ausscheidungen weist dagegen ein Minimum mit deutlichem Wiederanstieg bei langen Zeiten auf (Fig. 15f). Das dendritische Material verhält sich ähnlich: auf ein Maximum nach halbstündiger Auslagerung folgen Abfall und erneuter Anstieg der KSS nach großen Auslagerungszeiten.

Die Morphologie der zweiten Phase ändert sich während der Alterung nicht und die Vergrößerung verläuft stetig (Kap. 4.1 S. 25). Unter diesen Voraussetzungen ist nicht zu erwarten, daß sich das Verhalten der KSS nach Alterung mit nur einem der bekannten Schneid- oder Umgehungsmechanismen erklären läßt.

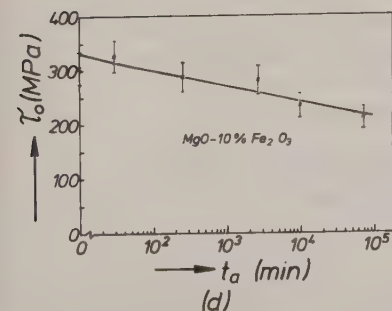
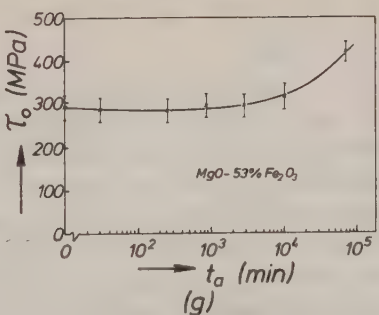
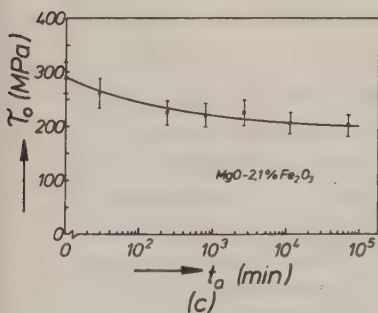
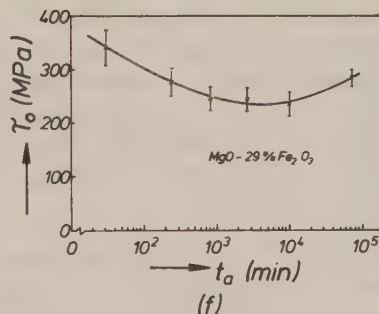
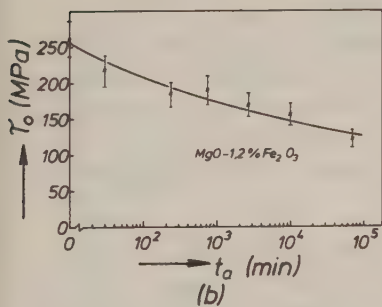
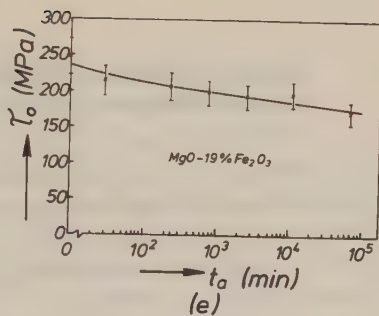
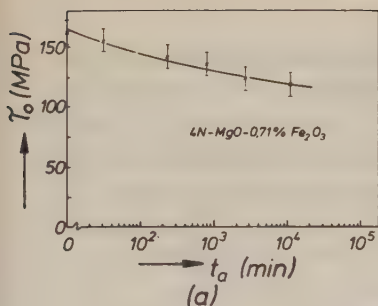


Fig. 15:

Kritische Schubspannung von $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ nach isothermer Auslagerung. Verformung bei $T = 970 \text{ K}$ mit der Abgleitgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 0.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

4.3 Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Teilchengröße und Volumenbruchteil

Zur experimentellen Überprüfung von Härtungsmodellen sind isotherme Auslagerungskurven weniger geeignet. Eine Darstellung der Form $\tau_o = f(D)$ bei $V_v = \text{const.}$ ist vorzuziehen. Außerdem müssen Mischkristall- und Ausscheidungseinfluß, die sich additiv verhalten⁵⁷⁾, separiert werden.

Das Zustandsdiagramm (Fig. 6 S.11) zeigt, daß bei $T = 1070$ K kein Fe^{3+} in MgO löslich ist. Demnach ist die Mischkristallhärtung durch die Grundverunreinigung der Proben bestimmt. Nach Reppich¹⁰⁾ bewirkt die Verunreinigung des verwendeten Materials einen zusätzlichen Schubspannungsbeitrag τ_{oo} , der sich im fraglichen Temperaturbereich zur Ordnungshärtung additiv verhält.

In Fig. 16 sind die isothermen Auslagerungskurven mit Hilfe der Alterungskinetik auf die Form $\tau_o = f(D)$ gebracht. In der Auftragung $(\tau_o - \tau_{oo})V_v^{-1/2} = f(D)$ stellt $\Delta\tau_o = \tau_o - \tau_{oo}$ die allein von den Ausscheidungen hervorgerufene Erhöhung der KSS dar.

Bis zu Oktaedern mit $1000 \text{ \AA}$ Kantenlänge stimmen gemessene und nach Gleiter³⁾ berechnete Werte annähernd überein, obwohl insbesondere bei größeren Teilchen die Meßpunkte merklich über der theoretischen Kurve liegen. Mit wachsender Teilchengröße, bei gleichzeitigem Übergang zu globularen Ausscheidungen, fallen die gemessenen Spannungen nicht mehr und steigen schließlich bis zur vollen Orowanspannung an. Insgesamt ist der Verlauf der KSS mit Abfall und Wiederanstieg bei zunehmender Teilchengröße im Fall der vorliegenden reinen Ordnungshärtung unerwartet. Die sich daraus ergebenden Fragen werden in der Diskussion ausführlich behandelt.

+) Beitrag der Grundverunreinigung zur KSS von MgO ¹⁰⁾
3N-Material 45 MPa; 4N-Material 8 MPa

Das Verhalten des dendritischen Materials ist ähnlich. Einschränkung ist jedoch zu bemerken, daß hier wegen der Ausscheidungsmorphologie zunächst kein Vergleich mit τ_{OR} oder τ_s zulässig ist.

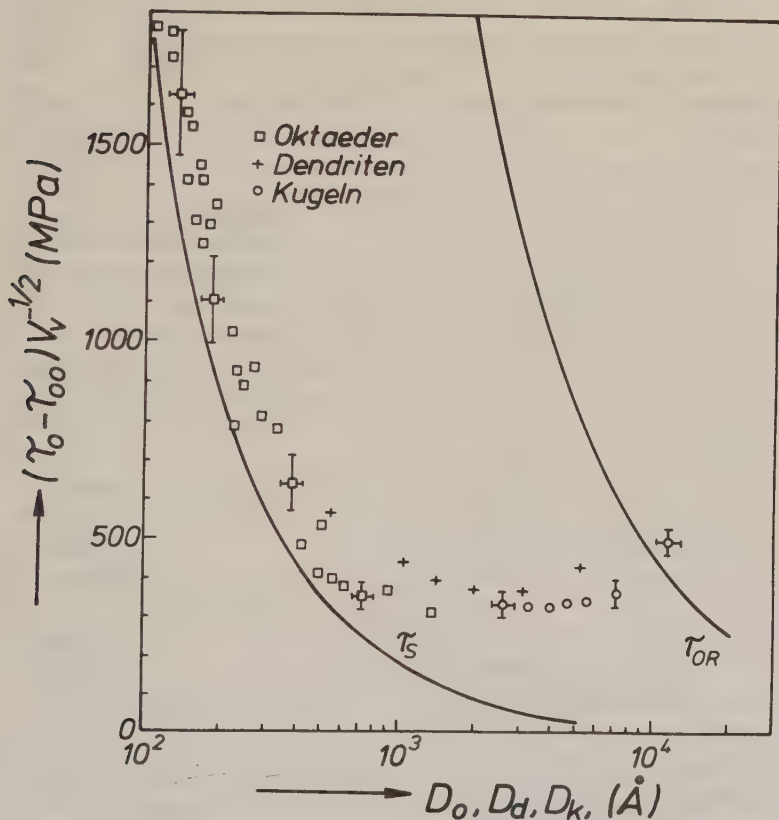


Fig. 16: Normierte kritische Schubspannung bei 970 K in Abhängigkeit von Oktaederkantenlänge D_o , Dendritenbreite D_d bzw. Kugeldurchmesser D_k . Zusätzlich ist die Schneidspannung τ_s nach Gleiter³⁾ und die Orowanspannung τ_{OR} für $V_v = 62\%$ eingetragen.

4.4 Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kritischen Schubspannung

Die Messung der Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS erfolgte an zwei Materialien mit unterschiedlichen Volumenbruchteilen und Ausscheidungsgrößen. In Fig. 17 sind die eigenen Ergebnisse zusammen mit einer von Reppich ¹⁰⁾ gemessenen Kurve dargestellt. Um die triviale Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls zu eliminieren, ist τ_0/G über T aufgetragen.

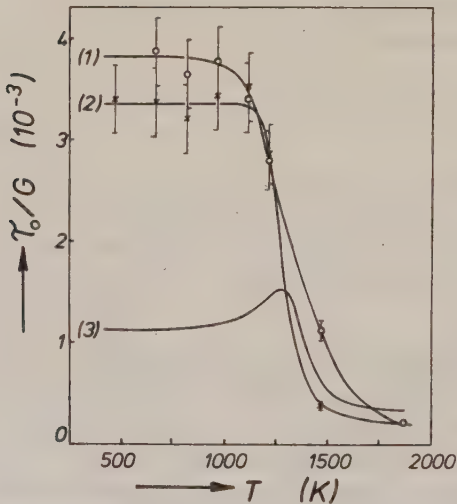


Fig. 17:

Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von $MgO-Fe_2O_3$ bei $\dot{\epsilon} = 10^{-1} s^{-1}$.

τ_0 ist über dem Schubmodul normiert.

Kurve (1): $V_v = 62 \%$,
 $D_k = 5600 \text{ \AA}$
Kugeln

Kurve (2): $V_v = 10 \%$,
 $D_o = 330 \text{ \AA}$
Oktaeder

Kurve (3): $V_v = 0.7 \%$,
 $D_o = 175 \text{ \AA}$
Oktaeder,
nach Reppich ¹⁰⁾.

Bis etwa 1000 K ist τ_0/G in allen Meßkurven unabhängig von der Temperatur. Zwischen 1000 K und 1800 K fällt die KSS sehr stark ab. In diesem Temperaturbereich erfolgt der Übergang vom Zweiphasengebiet zum Mischkristall. Im Bereich niedriger Temperaturen steigt τ_0 von Kurve (1) bis Kurve (3) mit wachsendem Volumenbruchteil bzw. mit zunehmender Größe der Ausscheidungen. Dann schließt sich ein Bereich an, in dem sich die Meßkurven mehrfach schneiden. Bei hohen Tempe-

raturen, nach Überschreiten der Löslichkeitslinie (Zustandsdiagramm S. 11) kehren sich die Verhältnisse um: Jetzt fällt τ_0 mit wachsender Fe^{3+} -Konzentration ⁵⁸⁾.

Die Messung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS erfolgte im Temperaturbereich 670 K bis 1470 K. Es wurden mehrere Proben mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ($\dot{\epsilon}_1 = 10^{-2} \text{s}^{-1}$; $\dot{\epsilon}_2 = 10^{-3} \text{s}^{-1}$) bei einer Temperatur verformt. Aus den unterschiedlichen τ_0 -Werten läßt sich der Geschwindigkeitsexponent $m_{\tau_0} = (\partial \ln \tau_0 / \partial \ln \dot{\epsilon})_T$ bestimmen. In Fig. 18 ist m_{τ_0} als Funktion der Temperatur für zwei Ausscheidungszustände aufgetragen.

Bis zur Temperatur $T = 1000 \text{ K}$, im temperaturunabhängigen Bereich (Fig. 17), ist die KSS auch weitgehend unabhängig von der Abgleitgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$, also $m_{\tau_0} \approx 0$. Mit weiter steigender Temperatur nimmt in beiden Materialien die Geschwindigkeitsabhängigkeit der KSS zu.

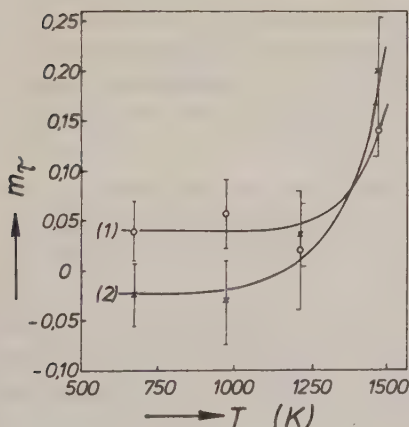


Fig. 18:

Geschwindigkeitsabhängigkeit der kritischen Schubspannung bei einer mittleren Abgleitgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Die Fehlerbalken stellen die maximale Streubreite von $m_{\tau_0} = \partial(\ln \tau_0) / \partial(\ln \dot{\epsilon})$, gemessen als $m_{\tau_0} = (\ln(\sigma_{01}/\sigma_{02})) / (\ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2))$ dar, die sich bei der Verformung von je zwei Proben mit $\dot{\epsilon}_1$ und $\dot{\epsilon}_2$ ergibt.

Kurve (1): $V_V = 62 \%$,
 $D_K = 5600 \text{ \AA}$
 Kugeln

Kurve (2): $V_V = 10 \%$,
 $D_O = 330 \text{ \AA}$
 Oktaeder

4.5 Sättigungsmagnetisierung des Magnesia-Spinells nach Auslagerung

Bei der Bestimmung von Volumenbruchteil und Ausscheidungsgröße auf magnetischer Basis geht die Sättigungsmagnetisierung M_{sp} als wesentliche Größe ein. Um eine mögliche Fehlerquelle auszuschließen, erschien es erforderlich, das Verhalten von M_{sp} bei Alterung zu untersuchen.

Polykristalline Proben mit einem Spinellgehalt von mindestens 98 % wurden dankenswerter Weise von Herrn H. Knoch zur Verfügung gestellt. Die Wärmebehandlung des Materials erfolgte in der gleichen Weise wie in Kap. 4.1 S. 25 beschrieben.

In Fig. 19 ist die Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Auslagerungszeit aufgetragen. Der zusätzliche Meßpunkt bei $t = 0$ mit dem Symbol o bezieht sich auf eine von 1870 K abgeschreckte Probe. Bereits nach sehr kurzen Zeiten stellt sich der Endwert von M_{sp} ein. Nur durch Abschrecken läßt sich ein teilweise ungeordneter Zustand einfrieren. Da wegen der kleinen magnetischen Anisotropie ³⁷⁾ kein Unterschied zwischen Poly- und Einkristallen zu erwarten ist, wurde für die numerische Auswertung der magnetischen Messungen der konstante Wert $M_{sp} = 1650 \text{ A/cm}$ zugrunde gelegt.

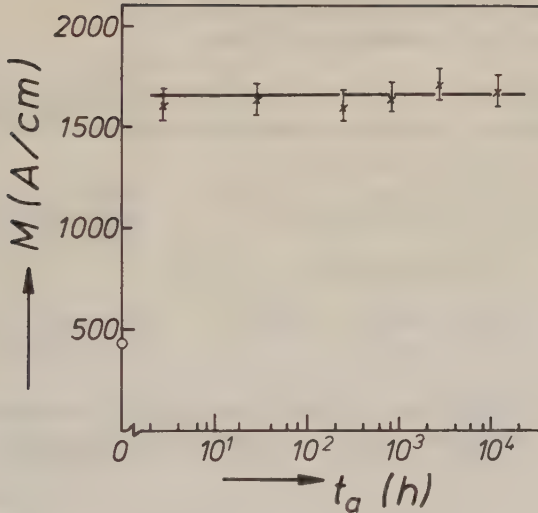


Fig. 19: Sättigungsmagnetisierung des Spinells bei RT in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei $T = 1070$ K. Die Fehlerbalken geben die experimentelle Streuung wieder.

5. Überlegungen zur Versetzungsbewegung in Legierungen mit geordneten Ausscheidungen

Die derzeitigen Modelle zur Ordnungshärtung ^{3) 4) 7)} stützen sich häufig auf Annahmen über die Versetzungsform im Teilchen und am Übergang Matrix-Ausscheidung, ohne diese näher zu begründen. Da die Versetzungsform wesentlich in die Härte eingeht, folgen hier einige Überlegungen zu diesem Problem, auf die in der Diskussion der Meßergebnisse zurückgegriffen wird.

5.1 Ausbreitung eines Versetzungsringes mit Bildung von Antiphasengrenzfläche

Der Gleichgewichtsradius r eines Versetzungsringes unter der Schubspannung τ ergibt sich aus der Bilanz von äußerer Arbeit E_1 und Linienenergie E_2 :

$$E_1 = b \tau r^2 \pi \quad (b = \text{Burgersvektor}) \quad (5.1-1)$$

$$E_2 = -2 r \pi T \quad (\text{Linienspannung } T = \text{const.}) \quad (5.1-2)$$

Aus $E = E_1 + E_2$ und $dE/dr = 0$ folgt:

$$r = \frac{T}{b \tau} \quad (5.1-3)$$

Wenn bei der Ausbreitung des Versetzungsringes Antiphasengrenzfläche geschaffen wird, ist zusätzlich der Term

$$E_3 = -r^2 \pi \gamma \quad (5.1-4)$$

zu berücksichtigen. Jetzt ergibt sich:

$$r = \frac{T}{b (\tau - \gamma/b)} \quad (5.1-5)$$

Diese Gleichung läßt sich anhand eines Kreissegmentes einfacher diskutieren als am geschlossenen Ring. Die Versetzung in Fig. 20 sei, abgesehen von der Strecke AB, vollständig verankert. Das nicht abgeglittene Gebiet oberhalb der Versetzung sei geordnet, unterhalb liege eine Antiphasengrenze vor.

Die Versetzung nimmt bei $\tau = 0$ den endlichen Radius $r = -\gamma/b$ ein, während sie ohne APG gestreckt wäre. Der negative Wert von r bedeutet, daß die konkave Seite des Versetzungsbogens in Richtung des nicht abgeglittenen Bereiches weist. (Fig. 20b). Solange die Spannung im Bereich $0 < \tau < \gamma/b$ bleibt, ist r negativ und $|r|$ wächst mit τ (Fig. 20c,f) bis sich für $\tau = \gamma/b$ ein gerader Versetzungsverlauf ergibt (Fig. 20d). Für $\tau > \gamma/b$ wird r positiv, die Krümmungsrichtung kehrt sich um (Fig. 20e).

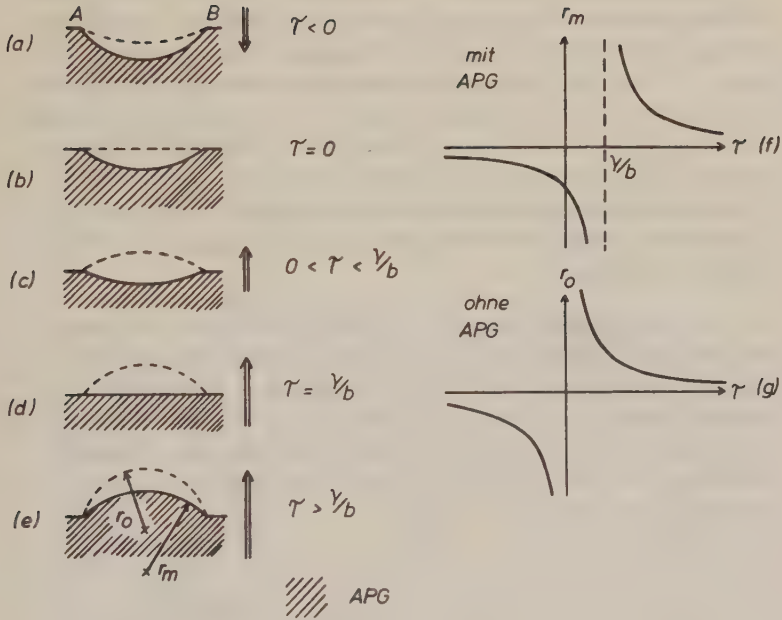


Fig. 20: Verhalten von Versetzungsringen, die sich mit (—) und ohne (---) APG-Erzeugung ausbreiten. Falls die Versetzung APG erzeugt, verhält sie sich, als ob sie unter der Spannung $\tau^* = \tau - \gamma/b$ stünde.

Der Radius verhält sich also wie bei einer Versetzung, die unter der scheinbaren Spannung $\tau^* = \tau - \gamma/b$ steht. Kehrt sich die Richtung von τ um, also $\tau < 0$, nimmt $|r|$ mit steigendem $|\tau|$ ab (Fig. 20a). Die Spannungsabhängigkeit der Radien von Versetzungsringen mit und ohne APG ist in Fig. 20f und 20g dargestellt.

5.2 Übergang zwischen Schneid- und Orowanprozeß

Der Schneidprozeß in Legierungen mit geordneten Teilchen hat zur Voraussetzung, daß die führende Versetzung des Paares in das Teilchen eindringen kann. Nach Fig. 21 läßt sich hierfür ein Kriterium ableiten. Der Einfachheit halber werden gleiche Schubmoduln für Matrix und Teilchen vorausgesetzt. Eine Versetzung schmiegt sich unter der Spannung τ_w an die Ausscheidung an. Wenn sie längs der Strecke AB ein kleines Stück dr in das Teilchen eindringt, gilt folgende Überlegung:

Die von den Geraden AZ, BZ und dem Kreissegment AB umrandete Fläche beträgt $F = r \delta / 2$. Beim Einschneiden um das Stück dr gilt für die Flächenänderung $dF = r \delta dr$. Die Versetzung verläuft jetzt von A über A' und B' nach B (Fig. 21). Die Summe aus Energiegewinn durch Abgleitung und Energieverbrauch zur APG-Bildung bei der vorgenommenen virtuellen Verrückung beträgt:

$$dE_1 = r \delta dr (\tau_w b - \gamma) \quad (5.2-1)$$

Gleichzeitig verkürzt sich die Länge $l = r \delta$ des Versetzungsbogens um $dl = \delta dr$. Unter Vernachlässigung der neu entstehenden Versetzungsstücke AA' und BB' verringert sich die Linienenergie für kleines δ um

$$dE_2 = \delta dr T \quad (\text{Linienspannung } T = \text{const.}) \quad (5.2-2)$$

Die gewonnene Energie

$$dE = dE_1 + dE_2 = r \delta dr (\tau_w b - \gamma) + \delta dr T$$

nimmt nur für

$$\frac{dE}{dr} = r (\tau_w b - \gamma) + T > 0 \quad (5.2-3)$$

positive Werte an. Es folgt:

$$r^* = \frac{T}{b (\gamma/b - \tau_w)} \quad (5.2-4)$$

Nur in Teilchen mit $r > r^*$ kann eine unter der Spannung τ_w stehende Versetzung eindringen, weil der Schneidvorgang sonst nicht mit Energiegewinn verbunden ist. Da bei Versetzungspaaren die wirksame Spannung τ_w gleich der doppelten äußeren Spannung τ ist, ergibt sich

$$D^* = \frac{2T}{b \left(\frac{r}{b} - 2\epsilon \right)} \quad (5.2-5)$$

als kleinster Teilchendurchmesser, der mit der Spannung τ von Versetzungspaaren geschnitten werden kann.

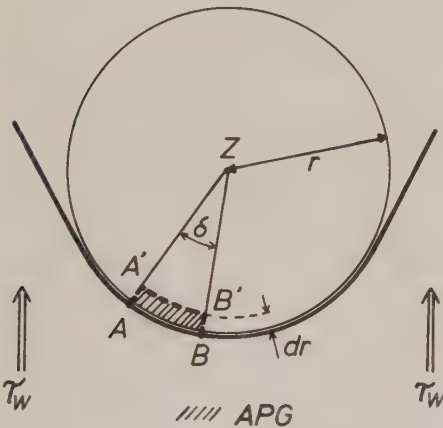


Fig. 21:
Zur Energiebilanz
beim Schneiden ge-
ordneter Ausscheid-
ungen

Durch Auflösen von (5.2-5) nach τ ergibt sich die Mindestspannung τ^* , die für das Schneiden eines Hindernisses vom Durchmesser D notwendig ist:

$$\tau^* = 2 \gamma / b - \frac{T}{b D} \quad (5.2-6)$$

Für sehr große Teilchen, also $D \rightarrow \infty$, nähert sich τ^* dem Grenzwert $2\gamma/b$. Diese Spannung ist erforderlich, um eine ebene Grenzfläche zwischen ungeordneter und geordneter Phase zu überwinden. Im Fall endlicher Teilchen gilt stets $\tau^* < 2\gamma/b$.

Der Orowanprozeß findet statt, wenn gilt $\tau_{OR}(D, V_V) < \tau_s(D, V_V, \gamma)$.
Da für $\tau < \tau^*$ Schneiden nicht möglich ist, wird dieser Fall mit Sicherheit erreicht, wenn gilt:

$$\tau_{OR}(D, V_V) = \tau^*(D, \gamma) \quad (5.2-7)$$

Wird für die Orowanspannung die vereinfachte Beziehung $\tau_{OR} = Gb/l_p$ mit $l_p = D_k(\beta V_V - \alpha)$ und $T = Gb^2/2$ eingesetzt, so ergibt sich der Übergangspunkt bei

$$D^* = \frac{G b^2}{\gamma} \left(\frac{2 V_V^{-1/2}}{\beta - \alpha V_V^{-1/2}} \right) \quad (5.2-8)$$

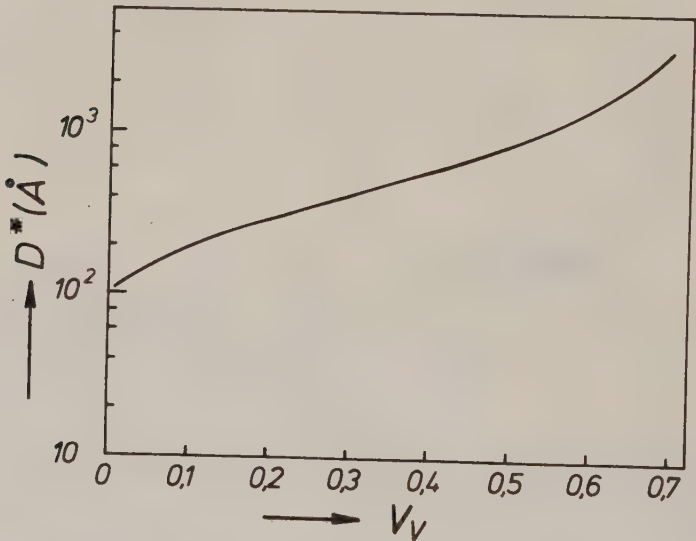


Fig. 22: Maximal schneidbarer Kugeldurchmesser D^* von $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ bei $T = 970 \text{ K}$.

Ausscheidungen mit $D > D^*$ werden mit Sicherheit umgangen. In Fig. 22 ist D^* von MgO in Abhängigkeit vom Volumenbruchteil aufgetragen. Mit wachsendem V_v steigt D^* , beginnend mit 100 Å, bis auf 2800 Å bei $V_v = 70\%$ an. Die starke Abhängigkeit vom Volumenbruchteil ist hauptsächlich auf dem Term $\beta - \alpha V_v^{-1/2}$ im Nenner von (5.2-8), der seinen Ursprung im Abstand zwischen den Teilchen hat, zurückzuführen.

5.3 Ein Modell zur Ordnungshärtung unter Berücksichtigung der Teilchengeometrie

Zunächst wird ein vereinfachter Fall betrachtet. Geordnete, sehr lange Teilchen (Fig. 23) liegen parallel zur wirk-samen Schubspannung τ_w . Eine Versetzung befindet sich im Kräftegleichgewicht zwischen τ_w und der von ihr erzeugten Antiphasengrenze. Nach Kap. 5.1 S. 40 betragen die Radien der Versetzungsbögen in Matrix

$$r_a = \frac{T}{\tau_w b} \quad (5.1-3)$$

und Ausscheidung

$$r_i = \frac{T}{b (\tau_w - \gamma/b)} \quad (5.1-5)$$

Im Teilchen steht die Versetzung nach Kap. 5.1 S. 42 unter der effektiven Spannung $\tau_i = \tau_w - \gamma/b$. Da stets gilt $\gamma/b > \tau_w$, ist τ_i der äußeren Spannung entgegengerichtet. Das Kräftegleichgewicht lautet deshalb:

$$b \tau_i D + b \tau_w (l_z - D) = 0$$

$$\gamma/b D = \tau_w l_z \quad (5.3-1)$$

In Übereinstimmung mit der Literatur ^{3) 7) 10)} bedeutet dies für die Hindernisstärke K_h bei Einzelversetzungen:

$$K_h = \gamma D \quad (5.3-2)$$

Mit (5.1-3) und (5.1-5) lassen sich hieraus die Winkel β_i und β_a bestimmen:

$$\sin \beta_i = \frac{D}{T} (\gamma/b - \tau_w) b \quad (5.3-7)$$

$$\sin \beta_a = \frac{l_z - D}{T} \tau_w b \quad (5.3-8)$$

Mit (5.1-3), (5.1-5), (5.3-7) und (5.3-8) ist die Versetzungsform vollständig beschrieben. Am Übergang Ausscheidung-Matrix weist der Versetzungsverlauf einen Knick auf. Aus (5.3-7) und (5.3-8) ergibt sich die Übergangsbedingung:

$$\frac{\sin \beta_i}{\sin \beta_a} = \frac{D}{\tau_w} \frac{\gamma/b - \tau_w}{l_z - D} = \frac{D}{\tau_w} \frac{\tau_i}{(l_z - D)} \quad (5.3-8.1)$$

Wenn die Größen D und $l_z - D$ als Längen l_i und l_a innerhalb sowie außerhalb der Teilchen betrachtet werden, stellt (5.3-8.1) ein "Berechnungsgesetz" für Versetzungen dar, das dem der Optik analog ist. Mit $\tau_a = \tau_w$ ergibt sich:

$$\frac{\sin \beta_i}{\sin \beta_a} = \frac{\tau_i l_i}{\tau_a l_a} = \frac{n_i}{n_a} \quad (\tau_i = \gamma/b - \tau_a) \quad (5.3-8.2)$$

Als "Brechzahlen" erscheinen die Kräfte $\tau_i l_i$ und $\tau_a l_a$ auf die Versetzung innerhalb bzw. außerhalb des Teilchens.

Die von der APG hervorgerufene Kraft hat keine Fernwirkung, sie greift nur direkt an der Versetzung an. Da außerdem die Teilchenform nicht in die Berechnung der Hindernisstärke eingeht, sondern nur die zu τ_w senkrechte Strecke $\overline{AB}^+)$, ist das Ergebnis (5.3-2) unabhängig von der Teilchenform, solange der Versetzungsbogen AB innerhalb der Ausscheidung

+) Die Strecke $\overline{AB}$ wird später als eine durch Eindringtiefe und Teilchengeometrie bestimmte Variable aufgefaßt.

verläuft. Bei runden Teilchen und paarweiser Versetzungsbewegung ist dies stets der Fall, wenn die Schneid-Bedingung (5.2-8) auf Seite 44 erfüllt ist.

In oktaederförmige Teilchen kann eine Stufenversetzung stets eindringen. Entsprechend der Gleitgeometrie trifft sie auf eine Kante (Fig. 1 S. 4). Hieraus resultiert ein Maximalwert von $\sin \beta_i$: $\sin \beta_i^m = (2/3)^{1/2}$. Aus (5.3-7), unter Berücksichtigung von $\tau_w = 2\tau$ für Paare, folgt:

$$\tau = \gamma/b - S_m \frac{T}{D_o b} \quad (S_m = \sin \beta_i^m = (2/3)^{1/2}) \quad (5.3-9)$$

oder:

$$D_o^m = S_m \frac{b}{T} (\gamma/b - \tau) \quad (5.3-10)$$

d.h.: Die Versetzung dringt so weit in den Oktaeder ein, bis sie ihn auf der Breite D_o^m schneidet. Die gilt jedoch nur, solange die zweite Paarversetzung das Teilchen noch nicht erreicht hat. In scharfkantige Teilchen kann, im Gegensatz zu Ausscheidungen mit abgerundeter Oberfläche, die führende Versetzung stets eindringen.

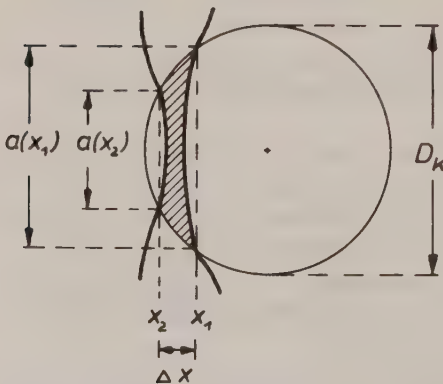


Fig. 24:

Geometrie der Versetzungen im Teilchen bei starker Paarkopplung.

Bei der Berechnung der Schneidspannung ist der Einfluß der zweiten Versetzung zu berücksichtigen. Für den Fall, daß die Versetzungen des Paares nicht zur selben Zeit durch das gleiche Teilchen laufen (schwache und mittelstarke Paarkopplung), wird auf Reppich ¹⁰⁾, Gleiter und Hornbogen ³⁾, Raynor und Silcock ⁶⁾ sowie Brown und Ham ⁷⁾ verwiesen.

In der folgenden Betrachtung liege die Situation der starken Paarkopplung vor (Fig. 5b S. 9 und Fig. 24 S. 48). Wenn beide Versetzungen in einer Ausscheidung liegen, können die Kräftegleichgewichte zwischen äußerer Spannung, APG-Energie sowie elastischer Wechselwirkung von erster und zweiter Versetzung folgendermaßen beschrieben werden ^{7) 10)}:

$$b \tau_{1z} + K_{12} + K_1 = 0 \quad (1. \text{ Versetzung } K_1 < 0) \quad (5.3-11)$$

$$b \tau_{1z} - K_{12} + K_2 = 0 \quad (2. \text{ Versetzung } K_2 > 0) \quad (5.3-12)$$

Dabei stellen $K_{12} = b \tau_{12} l_z$ die elastische Wechselwirkung zwischen den Versetzungen und K_1, K_2 die von der APG ausgeübten Kräfte dar. Aus (5.3-11) und (5.3-12) folgt:

$$2 b \tau_{1z} + (K_1 + K_2) = 0 \quad (5.3-13)$$

$$2 K_{12} + (K_1 - K_2) = 0 \quad (5.3-14)$$

Solange die zweite Versetzung das Hindernis noch nicht erreicht hat ($K_2 = 0$), gilt:

$$2 b \tau_{1z} + K_1 = 0 \quad (5.3-15)$$

$$2 K_{12} + K_1 = 0 \quad (5.3-16)$$

und somit:

$$K_{12} = b \tau_{1z} \quad (5.3-17)$$

Für die Schneidspannung ist das Maximum der Hinderniskraft K_{HP} auf das Versetzungspaar entscheidend. Die Kräfte eines Hindernisses, dessen Breite als Funktion des Ortes durch

$a(x)$ gegeben ist, auf die erste bzw. zweite Versetzung sind in Fig. 25 schematisch dargestellt.

Zunächst schneidet die erste Versetzung das Teilchen. Die Kraft der APG nimmt mit der Eindringtiefe x zu (Fig. 25b, e). In der Position $x = x_m$ der ersten Versetzung erreicht die zweite Versetzung die Ausscheidung. Kurz vor dem Berühren gilt nach (5.3-15) und (5.3-16):

$$2 b \tau_{1z} - a(x_m) = 0$$

$$2 K_{12} - a(x_m) = 0$$

Wenn die zweite Versetzung das Teilchen erreicht hat, wird ihre Bewegung von der APG unterstützt. Der Abstand $\Delta x_1 = x_1 - x_2$ verkleinert sich, ist also kleiner als Δx_0 vor dem Berühren. Dies kommt auch in den Gleichungen (5.3-16) und (5.3-14) zum Ausdruck. Beim Berühren der zweiten Versetzung geht die elastische Wechselwirkungskraft von $|2K_{12}| = |K_1|$ zu $|2K_{12}| = |K_1| + |K_2|$ über. Die Kräfte $|K_1|$ und $|K_2|$ nehmen bis zum Erreichen der maximalen Breite der Ausscheidung monoton mit der Eindringtiefe x der Versetzungen zu. Die Wechselwirkungskraft zwischen den Versetzungen ist also, nachdem die zweite Versetzung das Teilchen erreicht hat, größer als vorher. Dies ist jedoch nur möglich, wenn sich der Abstand zwischen den Versetzungen verringert, so daß gilt: $\Delta x_1 < \Delta x_0$.

Bereits mit der schwächeren Annahme $\Delta x = \text{const.}$ nimmt die für das Paar wirksame Hindernisstärke

$$K_{HP} = \mathcal{J}(a(x_1) - a(x_2)) = \mathcal{J}(a(x_1) - a(x = x_1 - \Delta x_0))$$

nach dem Berühren der zweiten Versetzung nicht mehr zu, wie in Fig. 25c und 25f zu sehen ist.

Wenn die zweite Versetzung das Teilchen berührt hat, ist ein Anwachsen der Hinderniskraft nur möglich, wenn $a(x)$ einen Verlauf aufweist, der trotz verringerten Paar-Ab-

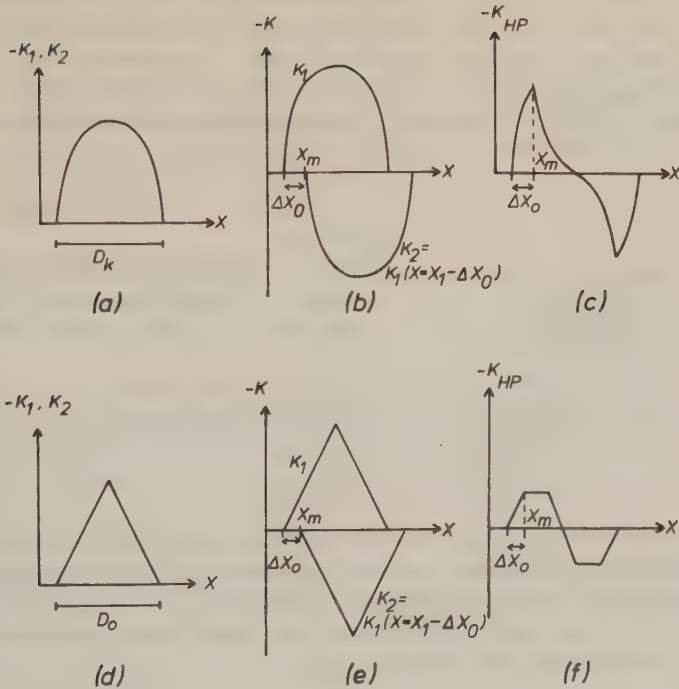


Fig. 25: (a), (d) Kräfteverlauf beim Schneiden von Einzelversetzungen durch Kugeln (a) und Oktaeder (d) mit Erzeugung (K_1) oder Vernichtung (K_2) von Antiphasengrenze.
 (b), (e): Behindernde (K_1) und vorantreibende Kraft (K_2) auf die Versetzungen eines Paares, das Kugeln (b) oder Oktaeder (e) unter Beibehaltung seines Abstandes Δx_0 schneidet.
 (c), (f): Gesamtkraft K_{HP} auf das Versetzungspaar im Fall von Kugeln (c) und Oktaedern (f). Die gesamte Hinderniskraft ergibt sich als $K_1 + K_2$ aus (b) bzw. (e). Die Hindernisstärke erreicht ihr Maximum, wenn die zweite Versetzung das Teilchen berührt.

standes $\Delta x = x_1 - x_2$ eine Vergrößerung von $\Delta a = (a(x_1) - a(x_2))$ gestattet. Ähnliche Überlegungen finden sich in der Literatur. Nach Brown und Ham ⁷⁾ ist eine stabile Lage des Versetzungspaares im Teilchen nur möglich, wenn starke Reibungskräfte auftreten oder Ausscheidungen mit nach innen konvexer Oberfläche vorliegen (Fig. 26).



Fig. 26:

Stabile Lage eines Versetzungspaares an einer Ausscheidung mit nach innen konvexer Oberfläche.

Im Falle "normaler", also geradlinig oder nach außen konvex begrenzter Teilchen, ist für die maximale Hindernisstärke und somit für τ_0 entscheidend, unter welcher Spannung die zweite Versetzung das Hindernis berührt. Dieser Umstand wird zur Berechnung der Schneidspannung ausgenützt.

Nach (5.3-2) und (5.3-15) gilt, solange die zweite Versetzung die Ausscheidung noch nicht erreicht hat:

$$2 \ b \ \tau_{1z} = \gamma a(x) \quad (5.3-18)$$

Dabei stellt $a(x)$ die Hindernisbreite als Funktion der Eindringtiefe x dar. Mit (5.3-17) folgt:

$$K_{12} = 1/2 \ \gamma a(x) \quad (5.3-19)$$

Nach der von Gleiter und Hornbogen berechneten Versetzungsform ⁺⁾ ist der Abstand der Versetzungen nur in der Nähe der Teilchen klein. Für K_{12} wird deshalb folgender Ansatz versucht:

$$K_{12} = w \ a(x) \ b \ \tau_{12}(x) \quad (5.3-20)$$

⁺⁾ Fig. 11 in ³⁾

Er beruht auf der Annahme, daß die elastische Versetzungswechselwirkung hauptsächlich in der Nähe der Teilchen wirksam ist. Die Wechselwirkungskonstante w eröffnet die Möglichkeit, diese Vernachlässigung durch Verwendung experimenteller Daten zu korrigieren. Für τ_{12} gilt im Fall geradliniger Schraubenversetzungen:

$$\tau_{12}(x) = \frac{G}{2\pi} \frac{b}{x} \quad (5.3-21)$$

In (5.3-20) eingesetzt:

$$K_{12} = w \cdot a(x) \frac{G}{2\pi} \frac{b^2}{x} \quad (5.3-22)$$

Wenn die Teilchengometrie bekannt ist, kann aus (5.3-18), (5.3-19), (5.3-22) und $a(x)$ die Schneidspannung τ_s berechnet werden, da diese Gleichungen genau dann erfüllt sind, wenn die zweite Versetzung das Teilchen berührt.

Für Oktaeder und Stufenversetzungen gilt (Fig. 1 S. 4):

$$a(x) = S \cdot x \quad \text{mit } S = 2^{1/2} \quad (5.3-23)$$

und

$$\tau_s^0 = \frac{G}{1-z} \frac{b}{2\pi} \frac{w}{S} \quad (5.3-24)$$

Nach Fig. 27 errechnet sich $a(x)$ für Kugeln:

$$a(x) = 2 (D_e x - x^2)^{1/2} \quad (5.3-25)$$

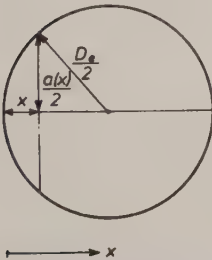


Fig. 27:
Hindernisbreite $a(x)$ bei Kugeln
in Abhängigkeit von der Eindring-
tiefe x .

Die Schneidspannung bei Kugeln beträgt damit:

$$\tau_s^k = \frac{G b}{1_z} \frac{w}{\pi} D_e \left(\frac{\pi r}{w G b^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (5.3-26)$$

Einsetzen der Zahlenwerte von MgO zeigt, daß für $D_e > 500 \text{ \AA}$ die "-1" in der Klammer gegen den Term $\pi r / (w G b^2)$ vernachlässigt werden kann:

$$\tau_s^k = \frac{G b w}{\pi 1_z} \left(\frac{D_e \pi r}{w G b^2} \right)^{1/2} \quad (5.3-27)$$

Die Gleichungen (5.3-24) und (5.3-27) unterscheiden sich von der durch Gleiter und Hornbogen ³⁾ berechneten um einen Term, der von der Teilchenform abhängt und, im Fall kugelförmiger Ausscheidungen, auch die APG-Energie enthält.

Mit Hilfe der in Kap. 2.1 S. 3 angegebenen Beziehungen kann auf die Abhängigkeit von Volumenbruchteil und Teilchengröße umgerechnet werden. Es ergibt sich für Oktaeder (Index "s" für Scheiden, Index "o" für Oktaeder):

$$\tau_s^o = \frac{G b}{D_o} \frac{w S}{2} \frac{1}{\beta_o} (V_v)^{1/2} \quad \beta_o = 0.687 \quad S = 1.41 \quad (5.3-28)$$

und bei Kugeln (Index "k"):

$$\tau_s^k = \frac{w G b}{\pi D_k \beta_k} \left(\frac{D_k \pi r \alpha}{w G b^2} - 1 \right)^{1/2} (V_v)^{1/2} \quad (5.3-29)$$

oder, nach (5.3-27):

$$\tau_s^k = \frac{G b}{\beta_k} \left(\frac{\alpha V_v w r}{D_k \pi G b^2} \right)^{1/2} \quad (5.3-30)$$

mit $\beta_k = 0.724$ und $\alpha_k = 0.816$.

Dieses Modell ist nur anwendbar, wenn die Voraussetzung $D/2 \gg \Delta x_o$ erfüllt ist, denn sonst hat die führende Ver-

setzung das Maximum der Hinderniskraft durchlaufen, bevor die folgende Versetzung die Ausscheidung erreicht. Da sich die Aufspaltungsbreite Δx_0 aus (5.3-19) und (5.3-22) zu $\Delta x_0 = wGb^2/(\pi \gamma)$ ergibt, findet der Übergang zwischen starker und schwacher Paarkopplung bei

$$D_p = \frac{2 w G b^2}{\pi \gamma} \quad (5.3-31)$$

statt. Einsetzen von Zahlenwerten ⁺⁾ ergibt für $MgO-Fe_2O_3$ den Wert $D_p = 150 \text{ \AA}$. Das Modell ist bei Teilchen mit $D > 150 \text{ \AA}$ anwendbar. Bei kleineren Ausscheidungen liegt der Fall der mittelstarken bzw. schwachen Paarkopplung vor.

6. Diskussion

6.1 Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Volumenbruchteil, Größe und Form der Ausscheidungen

Die Messung der KSS in Abhängigkeit von Ausscheidungsgröße und Volumenbruchteil erfolgte bei $T = 970 \text{ K}$. Unterhalb 1000 K ist τ_0 nicht geschwindigkeits- oder temperaturabhängig (Fig. 17 S. 36; Fig. 18 S. 37). Das in Kap. 5.3 gerechnete Modell, in dem thermisch aktivierte Prozesse nicht berücksichtigt sind, kann angewandt werden. Bei dem nun folgenden Vergleich mit dem Experiment sind entsprechend der Ausscheidungsmorphologie drei Fälle zu unterscheiden.

⁺⁾ $G = 79460 \text{ MPa}$; $b = 2.96 \text{ \AA}$; $\gamma = 850 \text{ erg/cm}^2$ nach ¹⁰⁾;
 $w = 2.8$, dieser Wert wird später experimentell bestimmt.

6.1.1 Oktaederförmige Ausscheidungen

Der gemessenen Schneidspannung ist der additive Beitrag τ_{oo} der Grundverunreinigung des Ausgangsmaterials überlagert (siehe S. 34). In Fig. 27 wurde deshalb $(\tau_o - \tau_{oo})$ $(V_v)^{-1/2}$ über $1/D_o$ aufgetragen. Die Kantenlängen der Oktaeder erfassen einen Bereich von 100 bis 1400 Å.

Wie nach Gleichung (5.3-28) zu erwarten, lassen sich die Meßpunkte gut durch eine Ursprungsgerade nähern. Aus der Steigung ergibt sich die Wechselwirkungskonstante zu $w = 2.77$. Die Abweichungen von der Geraden bei $1/D_o > 80 \mu^{-1}$, entsprechend $D_o > 125 \text{ Å}$, ist auf dem Übergang zur mittelstarken Paarkopplung zurückzuführen, der sich nach Gleichung (5.3-31) bei $D_p = 150 \text{ Å}$ errechnet.

Die Auftragung von $(\tau_o - \tau_{oo})/(V_v)^{-1/2}$ über D_o (Fig. 28) zeigt, daß bei sehr großen Ausscheidungen die Meßwerte über der gefitteten Kurve liegen. Teilchen über 500 Å Kantenlänge weisen keine ideale Oktaedergestalt mehr auf. Die Ecken sind teilweise abgerundet (Bild 2b,c S. 26), oder durch zwei Kanten des doppelten Winkels ersetzt. In der Hindernisbreite $a(x) = Sx$ nimmt S bei Teilchen mit $D_o > 500 \text{ Å}$ zu, was nach Gleichung (5.3-24) eine Erhöhung der Schneidspannung verursacht. Der Übergang zu runden Teilchen deutet sich hier an.

6.1.2 Globulare Ausscheidungen

Bei einem Volumenbruchteil von 62 % weisen die Ausscheidungen unregelmäßig gekrümmte Oberflächen auf (Bild 2e,f S. 26). Im Fall des Schneidens entspricht der metallographische bestimmte mittlere Durchmesser D_k nicht dem wirklichen Durchmesser D_n , den eine Versetzung sieht, die gegen das Teilchen läuft. Zusätzlich ist anzunehmen, daß die Versetzung gleichzeitig an mehreren Stellen des Teilchens anliegt (Fig. 30). Wenn die Hindernisse umgangen werden, ist

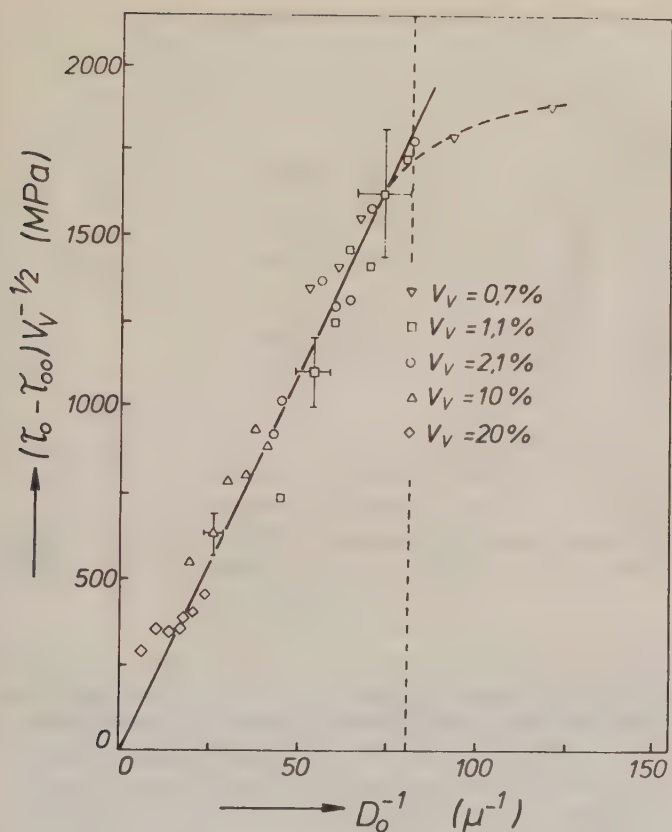


Fig. 28: Aus der Auftragung von $(\tau_0 - \tau_{\infty})(V_v)^{-1/2}$ über $1/D_o$ ergibt sich bei oktaederförmigen Teilchen die Wechselwirkungskonstante zu $w = 2.8$. Das Modell ist nur bis $80 \mu\text{m}^{-1}$ gültig (gestrichelte Linie). Bei größeren Werten von D_o^{-1} tritt schwache Paarkopplung auf. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur einige Fehlerbalken eingetragen.

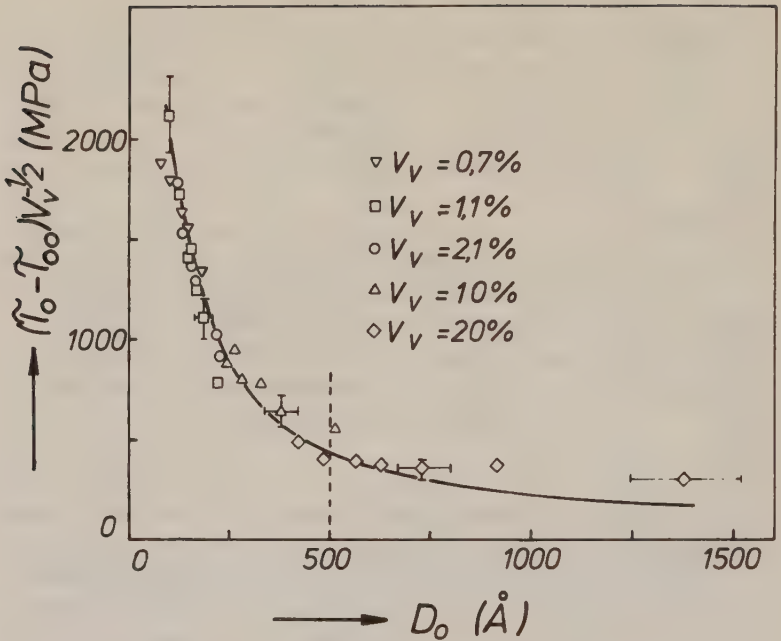


Fig. 29: In der Auftragung $(\bar{\epsilon}_0 - \bar{\epsilon}_{00})N_V^{-1/2}$ über der Kantenlänge D_0 der Oktaeder liegen die Meßpunkte bei großen Teilchen über der theoretischen Kurve, die mit $w = 2.8$ angepaßt ist. Dies ist auf die beginnende Abrundung der Oktaeder bei $D_0 > 500 \text{ \AA}$ (gestrichelte Linie) zurückzuführen.

ein Durchmesser entscheidend, der annähernd D_k entspricht (Fig. 30b). Bei der modellmäßigen Beschreibung können diese Einflüsse nicht vernachlässigt werden. Der Ansatz

$$D_n = D_k/n \quad (6.1-1)$$

berücksichtigt die Besonderheiten der globularen Struktur. Er entspricht der Vorstellung, daß eine unregelmäßig geformte Ausscheidung des Durchmessers D_k auf die Versetzungen

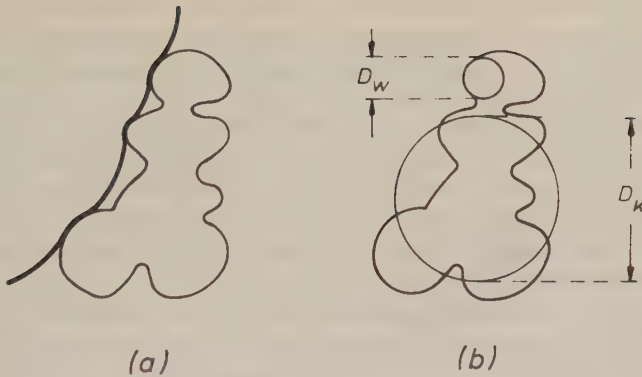


Fig. 30: Die führende Versetzung des Paares berührt im Fall der unregelmäßig geformten Ausscheidungen ein Teilchen an mehreren Punkten (a). Der für die Versetzung wirksame Durchmesser D_w ist kleiner als die metallographisch bestimmte mittlere Teilchengröße D_k (b).

in der Gleitebene wie n Teilchen der Größe D_n wirken. Beim Volumenbruchteil $V_v = 62 \%$ haben Durchmesser und Abstand der Teilchen vergleichbare Größe. Für den wirksamen Hinder-
nisabstand kann deshalb

$$l_n = l_z/n \quad (6.1-2)$$

angenommen werden. Einsetzen dieser Gleichungen in (5.3-30) ergibt die bezüglich Teilchenform korrigierte Schneidspannung τ_n :

$$\tau_n = \tau_k n^{1/2} \quad (6.1-3)$$

Dabei errechnet sich τ_k mit dem metallographisch bestimmten Teilchendurchmesser D_k nach Gleichung (5.3-30).

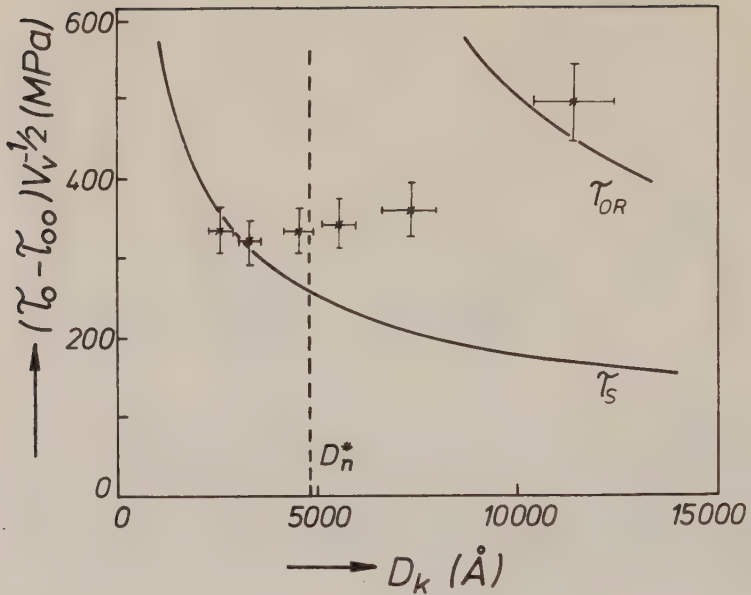


Fig. 31: Beitrag der annähernd kugelförmigen Teilchen zur KSS beim Material MgO-53 % Fe₂O₃ in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser D_k . Die theoretische Schneidspannung τ_s nach (6.1-3) ist mit $n = 3$ an die ersten beiden Meßpunkte angepaßt. Der an Oktaedern bestimmte Wert $w = 2.8$ wurde beibehalten.

Entsprechend dem wirksamen Durchmesser verschiebt sich auch der Übergangspunkt zwischen Schneid- und Orowanprozeß. Gleichung (5.2-8) ergibt nun:

$$D_n = n D \quad (6.1-4)$$

Der von den Teilchen verursachte Beitrag zur KSS bei kugelförmigen Ausscheidungen ist in Fig. 31 über dem mittleren Kugeldurchmesser D_k aufgetragen. Nach einem schwachen Abfall durchlaufen die Meßpunkte ein Minimum und steigen bei grö-

Bereit Teilchen wieder kräftig an. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß sich in Abhängigkeit von D_k der erwartete Übergang vom Schneid- zum Orowanprozeß vollzieht.

Bei Verwendung der durch Reppich¹⁰⁾ bestimmten APG-Energie $\gamma = 850 \text{ erg/cm}^2$ enthält die Schneidspannung neben der Wechselwirkungskonstanten, die bereits bei Oktaedern gemessen wurde, als Anpassungsgröße nur das Verhältnis n von wirk-samer und mittlerer Teilchengröße. Da der Schneidprozeß bei kleinen Teilchen stattfindet, ist die theoretische Kurve in Fig. 31 an die ersten beiden Meßpunkte, bei denen τ_0 mit steigendem D_k fällt, angepaßt. Hieraus resultiert $n = D_k/D_n = 3$. Die Versetzungen schmiegen sich also im Mittel an jedes Teilchen in drei Punkten an und erfahren eine Hinderniswirkung, die Kugeln mit $1/3$ des mittleren Durchmessers entspricht. In Anbetracht der Ausscheidungsmorphologie (Bild 2e,f S. 26) erscheint der Wert $n = 3$ realistisch.

Nach Gleichung (6.1-4) sollte sich der Übergang zum Orowanprozeß bei $D = 4800 \text{ \AA}$ vollziehen (gestrichelt in Fig. 31). Tatsächlich steigt die KSS bei Teilchen dieses Durchmessers wieder an und erreicht schließlich die theoretische Orowan-spannung (Fig. 31). Der Übergang vollzieht sich nicht sprunghaft bei D^* , sondern allmählich, da im Übergangsbe-reich wegen der Teilchengrößenverteilung Schneiden und Um-gehen parallel ablaufen können.

6.1.3 Zellular dendritisches Gefüge

Der Verlauf der KSS des zellular dendritischen Materials ist dem der kugelförmigen Teilchen sehr ähnlich. Mit steigender Dendritenbreite D_d folgt auf den Abfall der KSS ein Anstieg bei großen Werten von D_d (Fig. 32). Dies legt den Schluß nahe, daß sich auch hier ein Wechsel des Verformungs-mechanismus vom Schneiden zum Umgehen vollzieht.

Die Deutung des Verlaufes der KSS erfolgt unter der Annahme, daß die Versetzungsbewegung beim Eindringen in die Dendriten am stärksten behindert wird (Fig. 33a,b). Wenn erste und zweite Versetzung durch die Ausscheidung verlaufen (Fig. 33d,e), sind sie zum Paar gekoppelt. Im Teilchen ist das Paar als Superversetzung des Burgersvektors $b_p = 2b$ zu betrachten²⁸⁾, so daß eine weitere Behinderung seiner Bewegung nicht zu erwarten ist.

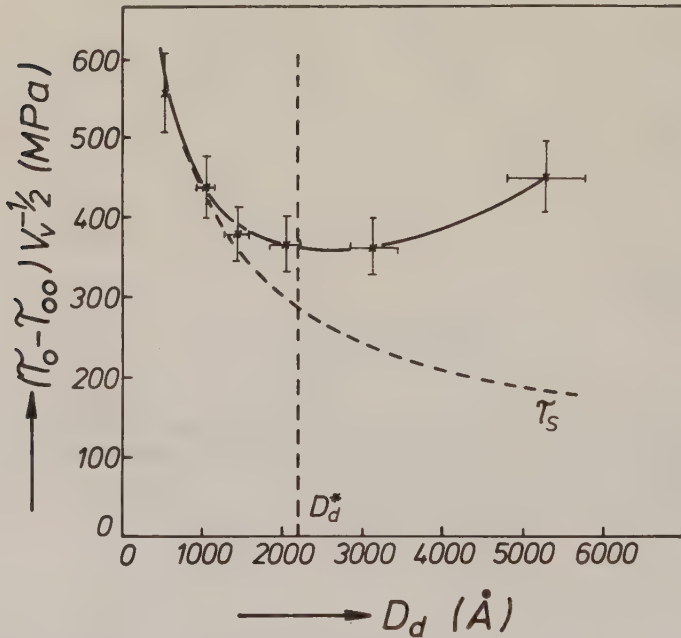


Fig. 32: Beitrag der zellularen Dendriten zur kritischen Schubspannung in Abhängigkeit von der Breite D_d der Dendriten. Die theoretische Schneidspannung τ_s ist nach Gleichung (6.1.3-4) mit $A = 1.9$ an die linken Meßpunkte angepaßt.

Zur Berechnung von Schneid- und Orowanspannung werden die Enden der Dendritenflächen in der Matrix als Zylinder des Durchmessers D_d betrachtet (Fig. 11 S. 27; Fig. 33). Das dendritische Gefüge wirkt auf die Versetzungsbewegung wie eine äquivalente Kugelanordnung (Fig. 33f). Mit der Annahme, daß sich alle Lineardimensionen der Struktur bei Vergrößerung um denselben Faktor ändern, ist das Verhältnis

$$A = d/D_d \quad (6.1.3-1)$$

zwischen den Mittelwerten von Abstand d und Breite D_d der Dendriten eine Konstante (siehe Anhang Kap. 8.3, S.76).

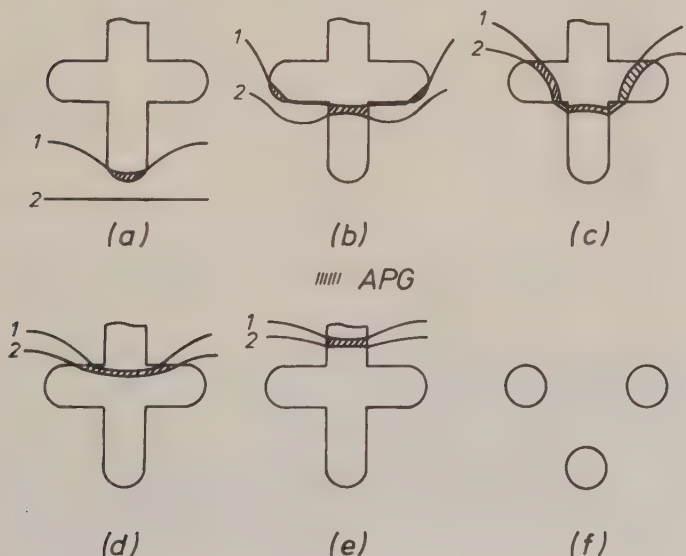


Fig. 33: Beim Schneiden von Dendriten durch Versetzungspaare ist anzunehmen, daß sich die führende Versetzung 1 an die Ausscheidung anlegt und an den Stellen stärkster Krümmung einschneidet (a), (b). Im Inneren der Ausscheidung bilden die Versetzungen 1 und 2 ein Paar, dessen Bewegung nur noch gering behindert ist (c), (d), (e). Unter diesen Voraussetzungen wirkt der Dendrit wie eine äquivalente Kugelverteilung (f).

Durch Gleichsetzen mit den entsprechenden Größen lassen sich Volumenbruchteil V'_v und mittlerer Durchmesser D' der äquivalenten Kugelanordnung definieren. Aus $D'_e = D_d$ sowie $D'_e = D'_k$ und $l'_z = d$ ergibt sich:

$$D'_k = D_d / \alpha \quad (6.1.3-2)$$

$$V'_v = (A \alpha)^{-1} \quad (6.1.3-3)$$

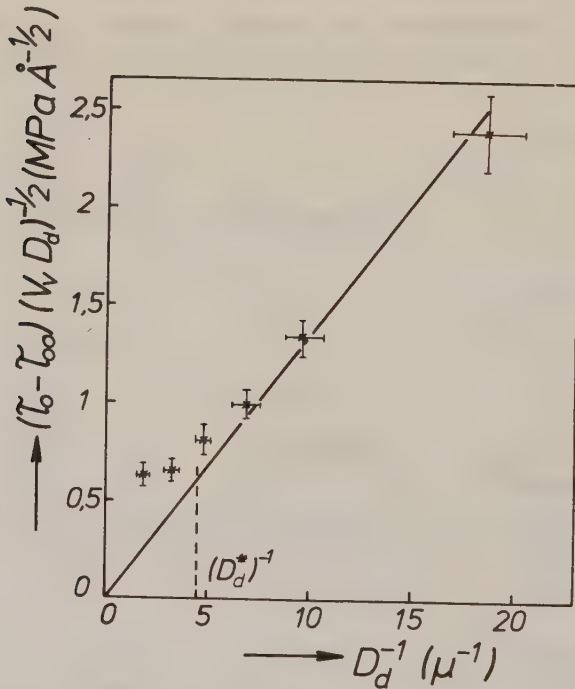


Fig. 34: Beim dendritischen Material läßt sich aus der Auftragung von $(z_0 - z_{00})(V_v D_d)^{-1/2}$ über $1/D$ das Verhältnis $D_d/d = A = 1.9$ mit Hilfe der eingezeichneten Ursprungsgeraden bestimmen. Die Abweichung der Meßpunkte bei kleinen $1/D$ = Werten ist auf den Übergang zum Orowanprozeß zurückzuführen (gestrichelt, bei $(D_d^*)^{-1}$).

Die Parameter D'_k , V'_v und A stellen reine Rechengrößen dar, die sich nicht anschaulich mit der Struktur korrelieren lassen. Das dendritische Gefüge wirkt auf die Versetzungen wie eine Kugelanordnung, die durch D'_k und V'_v gekennzeichnet ist.

Mangels geeigneter Auswertmethoden ließ sich das Verhältnis d/D_d metallographisch nicht bestimmen. Es wird als experimentelle Anpassungsgröße betrachtet. Einsetzen von (6.1.3-1) und (6.1.3-2) in (5.3-30) ergibt für die Schneidspannung des dendritischen Gefüges:

$$\tau_s^d = \frac{G b}{\beta} \left(\frac{\alpha w \gamma}{A D_d \pi G b^2} \right)^{1/2} \quad (6.1.3-4)$$

oder

$$\frac{\tau_s^d}{(V_v D_d)^{1/2}} = C (D_d)^{-1/2} \quad (6.1.3-5)$$

mit

$$C = \frac{G b}{\beta} \left(\frac{\alpha w \gamma}{A \pi G b^2 V_v} \right)^{1/2}; \alpha = 0.816; \beta = 0.724$$

Dementsprechend liefert eine Auftragung von $(\tau_o - \tau_{oo})(V_v D_d)^{-1/2}$ über $1/D_d$ für den Schneidprozeß eine Ursprungsgerade, aus deren Steigung sich A bestimmen läßt. Wie Fig. 34 zeigt, trifft dies für Dendritenbreiten $D_d < 1400 \text{ \AA}$ zu. Bei Verwendung der bereits gemessenen Werte $\gamma = 850 \text{ erg/cm}^2$ und $w = 2.8$ errechnet sich hieraus $A = 1.9$. Die äquivalente Kugelanordnung ist also durch

$$D'_k = D_d / \alpha = 1.22 D_d \quad (6.1.3-6)$$

$$V'_v = (A \alpha)^{-1} = 0.68$$

beschrieben. Dementsprechend sollte der Übergang zwischen Schneid- und Orowanprozeß bei $D = 2730 \text{ \AA}$ bzw. $D_d = 2230 \text{ \AA}$ stattfinden. Diese Aussage stimmt mit dem gemessenen Wiederanstieg der KSS überein, obwohl die volle Orowanspannung im

gemessenen Bereich von D_d nicht erreicht wird (Fig. 32).

In Bezug auf die erzielte Härtung ist das dendritische Gefüge, ähnlich wie plattenförmige Ausscheidungen ⁵⁸⁾, besonders wirksam. Der reale Anteil der zweiten Phase mit 31 % bewirkt eine kritische Schubspannung, die mehr als dem doppelten Volumenbruchteil entspricht. Der Grund ist darin zu sehen, daß sich die im Verhältnis zur Breite sehr langen Enden der Dendritenplatten über bedeutend mehr Gleitebenen erstrecken, als beispielsweise Kugeln. Dies hat eine erhebliche Verkleinerung des mittleren Hindernisabstandes und somit eine Steigerung der Härte zur Folge.

6.1.4 Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Das in Kap. 5 gerechnete Modell zur Ordnungshärtung enthält zwei wesentliche Aussagen:

- i) Die Schneidspannung für Versetzungspaare ist von der Form der Ausscheidungen abhängig.
- ii) Falls der Krümmungsradius der Teilchenoberfläche einen bestimmten Wert überschreitet, können die Ausscheidungen nicht geschnitten werden. Die Verformung erfolgt dann durch den Orowanprozeß.

Beide Aussagen ließen sich in den vorhergehenden Kapiteln experimentell bestätigen. Im gemessenen Bereich variieren die Teilchendurchmesser von 100 Å bis 12000 Å, während sich die Volumenbruchteile von 0,72 % bis 62 % erstrecken. Als Anpassungsgröße wurde, neben Parametern, die ihre Begründung in der Ausscheidungsmorphologie finden, nur die Wechselwirkungskonstante w verwendet.

Bei anderen Härtungsmechanismen, z.B. Kohärenzspannungshärtung, kann ebenfalls ein Übergang zwischen Schneiden und Umgehen stattfinden. Der Übergangspunkt ergibt sich dann aus $\tau_s = \tau_{OR}$ im Härtemaximum (Fig. 35a). Im Fall der Ord-

nungshärtung existiert dagegen ein maximaler Teilchendurchmesser D^* , bis zu dem Schneiden möglich ist. Hätten alle Hindernisse den gleichen Durchmesser, müßte τ_0 beim Erreichen von D^* sprunghaft von $\tau_s(D^*)$ auf $\tau_{OR}(D^*)$ übergehen (Fig. 35b). Die eigentliche Begründung für den Härteanstieg liegt in der Art der Übergangsbedingung.

In den aus der Literatur bekannten experimentellen Arbeiten 2) 4) 5) 6) 8) werden nur bei Gleiter und Hornbogen 2), Raynor und Silcox 6) sowie Hartmann und Nembach 8) Legierungssysteme mit kohärenzspannungsfreien Ausscheidungen untersucht. Bei dem von Gleiter und Hornbogen untersuchten Material ist die APG-Energie von der Auslagerungszeit und damit von der Teilchengröße abhängig. Ein direkter Vergleich von den in Kap. 5 entwickelten theoretischen Vorstellungen mit den Ergebnissen anderer Autoren ist deshalb nur bei der Nimonic-Legierung PE 16 6) möglich. Werden die von Hartmann und Nembach 8) 59) bestimmten Materialkonstanten zugrunde gelegt, ergibt sich der Übergang zwischen schwacher und starker Paarkopplung nach Gleichung (5.3-31) bei $D_p = 368 \text{ \AA}$. Der maximal schneidbare Ausscheidungsdurchmesser beträgt in PE 16 entsprechend Gleichung (5.2-8) $D^* = 243 \text{ \AA}$ für $V_v = 8.2\%$. Die Verhältnisse liegen hier anders als im MgO: Nach diesen Zahlenwerten sollte der Übergang vom Schneid- zum Orowanprozeß stattfinden, bevor starke Paarkopplung auftritt. Diese Aussage stimmt mit den experimentellen Beobachtungen von Raynor und Silcox 6) sowie von Hartmann und Nembach 8) überein. In beiden Arbeiten werden Schneid- und Umgehungsprozeß bei kleinen bzw. großen -Teilchen in der TEM direkt nachgewiesen. Im Material mit $V_v = 8.2\%$ und $D_k = 240 \text{ \AA}$ finden sich geschnittene Teilchen und Orowanringe in derselben TEM-Probe nebeneinander (Fig. 3a,3b bei Hartmann und Nembach 8)). Dieser Wert von D_p stimmt mit dem theoretischen ausgezeichnet überein. Dies zeigt, daß den hier vorgeschlagenen Modellvorstellungen allgemeinere Bedeutung zukommt.

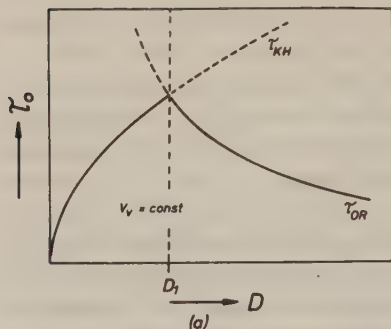
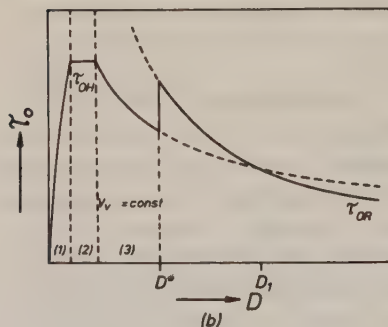


Fig. 35:

Verschiedene Härteverläufe beim Übergang zwischen Schneiden und Umgehen für den idealisierten Fall, daß alle Hindernisse gleiche Größe aufweisen.



(a) Bei der Kohärenzspannungshärtung erfolgt der Übergang im Härtemaximum bei D_1 , wenn ansteigende Schneidspannung τ_{KH} und abfallende Orowanspannung τ_{OR} den gleichen Wert erreichen.

(b) Liegt Ordnungshärtung vor, sind zwei Fälle möglich: Die kritische Teilchengröße D^* wird erreicht, bevor sich die Kurven der Schneidspannung τ_{OH} und der Orowanspannung τ_{OR} berühren. Die Versetzungspaare werden entkoppelt, τ_0 springt im Punkt D^* von τ_{OH} auf τ_{OR} (ausgezogene Kurve). Für $D^* > D_1$ erfolgt der Wechsel bei D_1 ohne Härteanstieg. Der Wechsel im Mechanismus kann außer im Bereich (3) der starken Paarkopplung auch im Bereich (1) oder (2) (schwache Paarkopplung und chemische Härtung bzw. mittelstarke Paarkopplung¹⁰⁾) stattfinden. Im realen Kristall vollziehen sich die Übergänge in einem Bereich von D , der durch die Verteilung der Hindernisstärken bestimmt ist.

6.2 Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der kritischen Schubspannung

Auf den temperatur- und spannungsabhängigen Bereich der KSS, der sich bis ungefähr 1070 K erstreckt, folgt ein Gebiet, in dem τ_0 bei allen Teilchengrößen und Volumenbruchteilen stark abfällt (Fig. 17 S. 36, Fig. 18 S. 37). Gleichzeitig nimmt die Geschwindigkeitsabhängigkeit, von $d \ln \tau_0 / d \ln \dot{\epsilon} \approx 0$ ausgehend, mit wachsender Temperatur zu. Für dieses Verhalten kommen neben Mechanismen, die T- und $\dot{\epsilon}$ -abhängig sind, auch solche in Frage, die eine reine T-Abhängigkeit bewirken. Mit steigender Temperatur machen sich folgende Effekte bemerkbar:

- (1) Die Diffusion ermöglicht Versetzungsklettern ⁷⁾.
- (2) Die von der ersten Versetzung geschaffene Antiphasengrenze kann durch Diffusion ausheilen ¹⁰⁾.
- (3) Thermische Aktivierung unterstützt die Versetzungsbe-
wegung ⁷⁾.
- (4) Die Anionendiffusion erfolgt bei hohen Fe-Konzentrationen über das Zwischengitter ⁵⁸⁾.
- (5) Der Ordnungsgrad der zweiten Phase nimmt ab ^{4) 7)}.
- (6) Die Ausscheidungen lösen sich auf, und das freigesetzte Fe^{3+} bildet mit Leerstellen (v) Dipole der Zusammensetzung $\text{Fe}^{3+}\text{-v}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ ^{61) - 63)}.
- (7) Die $\text{Fe}^{3+}\text{-v}^{2-}$ -Dipole zerfallen mit steigender Temperatur ^{60) 64)}.

Bei den Mechanismen (1) bis (4) ist neben der Abnahme von τ_0 mit T eine Geschwindigkeitsabhängigkeit zu erwarten. Im Gegensatz zu den anfallenden Effekten können Dipolbildung und APG-Ausheilung die Härte steigern. Die an Oktaedern mit $D_0 = 175 \text{ \AA}$ gemessene Kurve (Fig. 17 S. 36) durchläuft bei $T = 1300 \text{ K}$ ein Maximum. Nach Reppich ¹⁰⁾ kann dieser

Verlauf durch Dipolbildung und -Zerfall oder durch Ausheilen der APG erklärt werden.

Es ist anzunehmen, daß paralleles Auftreten mehrerer der oben genannten Mechanismen die KSS im Übergangsbereich zwischen Ein- und Zweiphasengebiet bestimmt. Wegen der sehr komplizierten Verhältnisse sind derzeit quantitative Aussagen über die Anteile der beteiligten Effekte nicht möglich.

Bei sehr hoher Temperatur bewirkt der Mischkristall-Effekt, daß τ_0 mit steigender Fe^{3+} -Konzentration abnimmt. Dieses unerwartete Verhalten ist möglicherweise auf die Diffusion von Anionen über das Zwischengitter zurückzuführen⁵⁸⁾.

7. Zusammenfassung

- (1) Die kritische Schubspannung τ_0 von Einkristallen des ausscheidungs-fähigen Systems $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ wurde in Abhängigkeit von Volumenbruchteil, Form und Größe der Teilchen der zweiten Phase im Druckversuch gemessen. Bis zur Temperatur $T = 1000 \text{ K}$ ist τ_0 im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend unabhängig von Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit. Oberhalb 1000 K fällt τ_0 bei allen Teilchengrößen schnell ab.
- (2) Bei konstanter Temperatur nimmt die über der Wurzel des Volumenbruchteils normierte kritische Schubspannung mit wachsender Teilchengröße zunächst ab, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an.
- (3) Der Abfall der kritischen Schubspannung mit wachsender Teilchengröße ist auf Schneiden der Ausscheidungen durch Versetzungspaare zurückzuführen. Die bisher bekannten Modelle zur Ordnungshärtung ^{3) 6) 7)} können den erneuten Anstieg der Härte nicht erklären.
- (4) Zur Deutung der Meßergebnisse wird ein Ordnungshärtungsmodell vorgeschlagen, das die Form der Ausscheidungen berücksichtigt. Es wurde gezeigt, daß
 - (i) das Maximum der Hinderniswirkung der Teilchen erreicht ist, wenn die führende Versetzung des Paares im Teilchen verläuft und die folgende den Rand der Ausscheidung berührt.
 - (ii) Teilchen, deren Durchmesser einen kritischen Wert überschreiten, nicht geschnitten werden können.

Das Modell ist in der Lage, den Verlauf der kritischen Schubspannung in Abhängigkeit von der Ausscheidungsgröße bei verschiedenen Teilchenformen zu erklären. Es wurde für Volumenbruchteile der zweiten Phase von 0,72 % bis 62 % und Ausscheidungsgröße von $100 \text{ \AA}$ bis $12000 \text{ \AA}$ experimentell überprüft. Der Härteanstieg bei großen Teilchen wird in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen auf den Übergang vom Schneid- zum Orowanprozeß zurückgeführt.

8. Anhang

8.1 Magnetische Waage

Zur Aufnahme von Magnetisierungskurven wurde eine magnetische Waage nach Faraday aufgebaut. Sie ist in Fig. 36 skizziert. Die Probe P hängt über ein Gestänge am Arm der mechanischen Präzisionswaage (Fabrikat Sartorius). Die Probe befindet sich im Luftspalt des Magneten M. Die Stromversorgung des Magneten erfolgt durch den Stelltransformator T_1 , den Gleichrichter G1 und eine Siebkette bestehend aus C_1 , L, C_2 . Es lassen sich Ströme von 0 bis 20 A bei einer Spannung von maximal 4 V einstellen. Über einen Schalter kann der Magnet an den Transformator T_2 angeschlossen werden. Mit Hilfe der Wechselspannung von T_2 wird vor Versuchsbeginn entmagnetisiert.

In der Probenaufhängung ist ein kleiner Permanentmagnet PM angeordnet. Er befindet sich im Feld der Spule Sp. Durch die Spule fließt ein Strom (max. 10 mA), der über das Netzgerät NG einstellbar ist, und am digitalen mA-Meter DmA abgelesen werden kann. Das System Permanentmagnet-Spule überträgt auf die Waage eine zusätzliche Kraft, die nur von der Stellung des Waagebalkens und vom Strom abhängt. Es dient dazu, den Waagebalken während der Messung stets auf gleicher Höhe und somit die Probe am gleichen Ort im Luftspalt des Magneten zu halten. Bei fester Position in der Spule ist die Kraft des Permanentmagneten streng proportional zum Strom, d.h., das digitale mA-Meter kann in Kraft geeicht werden.

Bei der Kraftmessung wird zunächst die Waage ohne Magnetfeld und mit stromloser Spule abgeglichen. Der Waagebalken steht dann in einer bestimmten Höhe h_0 , die an der μm -Skale abzulesen ist. Nach Einschalten des Feldes erfolgt erneuter Abgleich. Mit Hilfe der Spule Sp wird der Waagebalken wieder in die Stellung h_0 gebracht. Aus dem Strom durch Sp und die Differenz der beiden Einstellungen der Waage ergibt sich die Kraft F des Feldes auf die Probe.

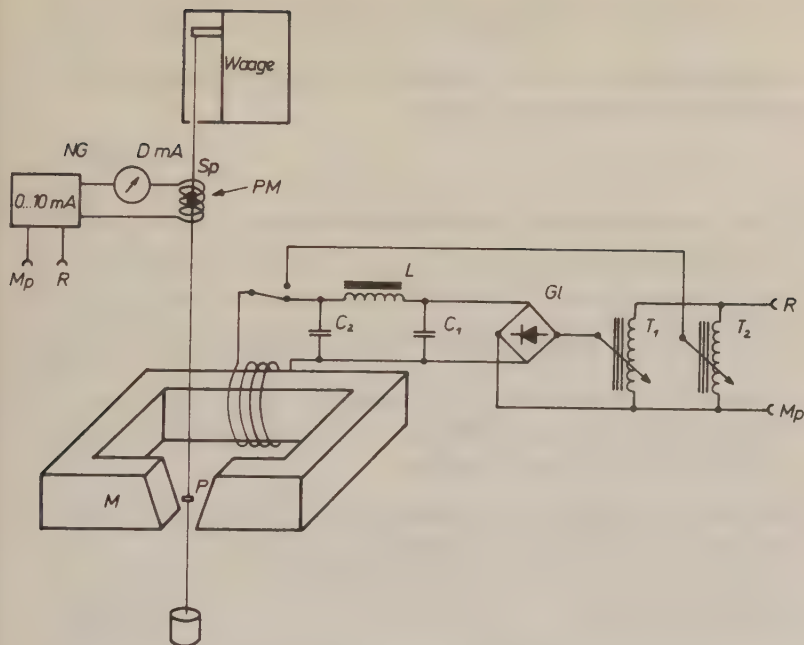


Fig. 36: Prinzip der magnetischen Waage

Feldstärke und Feldgradient im Luftspalt des Magneten M wurden mit Hilfe eines Bell-Gaußmeters Typ 610, Genauigkeit 0,5 %, in Abhängigkeit vom Erregerstrom gemessen. Die maximale Feldstärke am Probenort beträgt $H = 10 \text{ kG}$ bei einem Gradienten $dH/dz = 1 \text{ kG/cm}$.

Die Magnetisierungskurve wird in der Form $F = f(I)$ punktweise aufgenommen (I = Erregerstrom). Mit Hilfe der Eichung $H = f(I)$ und $dH/dz = f(I)$ ist hieraus $M = f(H)$ zu berechnen.

8.2 Auswertung der magnetischen Messung

Im Magnetfeld gilt für die Kraft in z-Richtung auf ein magnetisches Moment der Größe m :

$$K = \mu_0 \, dH/dz \, m \quad (8.2-1)$$

Unter Berücksichtigung der Entmagnetisierung ist für das Feld in der Probe

$$H = H_0 - NM \quad (8.2-2)$$

(N = Entmagnetisierungsfaktor, M = Magnetisierung der Probe)

anzusetzen. H_0 stellt die Feldstärke außerhalb der Probe dar. Gleichung (8.2-2) ist in Strenge nur für homogenes H_0 und ellipsoidförmige Proben gültig.

Die Magnetisierung von Superparamagneten folgt für großes H der Beziehung (3.4.3-5) aus Kap. 3.4.3 S. 21:

$$M = M_s - \frac{k T}{\mu_0} \frac{1}{H} N_V \quad (3.4.3-5)$$

Abkürzung: $V_V M_{sp} = M_s$; $(k T N_V)/\mu_0 = C$

$$M = M_s - C/H \quad (8.2-3)$$

(8.2-2) eingesetzt:

$$M = M_s - \frac{C}{H_0 - NM} \quad (8.2-4)$$

und somit:

$$C = (M_s - M)(H_0 - NM) \quad (8.2-5)$$

Durch implizite Differentiation ergibt sich aus (8.2-4):

$$\frac{dM}{dH_0} = \frac{C}{(H_0 - NM)^2 + C N}$$

C aus (8.2-5) eingesetzt:

$$\frac{dH}{dz} = \frac{dH_0}{dz} - \frac{d}{dz} (NM) \quad (8.2-7)$$

Für den Bereich der Probe sollen folgende Voraussetzungen gelten:

$$1) \quad H_0 \approx \text{const.}, \text{ d.h.: } \frac{dH_0}{dz} l_z \ll H_0 \quad (l_z = \text{Probenhöhe})$$

$$2) \quad \frac{dH}{dz} = \text{const.}$$

$$3) \quad N = \text{const.}$$

Die Bedingungen 1) und 2) sind durch die magnetische Waage erfüllt. Die Voraussetzung 3) gilt nur näherungsweise, da quaderförmige Proben verwendet wurden. Der Gradient lautet dann:

$$\frac{dH}{dz} = \frac{dH_0}{dz} - N \frac{dM}{dz} = \frac{dH_0}{dz} - N \frac{dM}{dH_0} \frac{dH_0}{dz}$$

oder, mit (8.2-6):

$$\frac{dH}{dz} = \frac{dH_0}{dz} \left(1 - N \frac{M_s - M}{H_0 (2M - M_s)} \right) \quad (8.2-8)$$

Mit Hilfe von (8.2-1), (8.2-8) und $M = m/V$ (V = Probenvolumen) kann aus der Kraft die Magnetisierung berechnet werden:

$$M = \frac{K \mu_0}{V \left(1 - N \frac{M_s - M}{H_0 (2M - M_s)} \right)} \frac{dH_0}{dz} \quad (8.2-9)$$

M_s ist in (8.2-9) zunächst unbekannt. Ein Iterationsverfahren gestattet es, M schrittweise zu nähern. Aus der unkorregierten Messung wird zunächst M_s durch Extrapolation von $M_u = f(1/H_0)$ für $1 = H \rightarrow 0$ bestimmt. Die unkorregierten Werte M_u ergeben sich nach (8.2-1) zu:

$$M_u(H_0) = \frac{K}{\mu_0 \frac{dH_0}{dz} V} \quad (8.2-10)$$

Die Extrapolation $M_u(1/H_0)$ für $1/H_0 \rightarrow 0$ liefert den Startwert $M_{s,1}$ der Sättigungsmagnetisierung. Aus (8.2-9) und (8.2-10) ergibt sich die Rekursion mit den Anfangswerten $M_{s,1}$ und $M(H) = M_u(H_0)$ zu:

$$M(H_0)_{n+1} = \frac{M_u(H_0)}{1 - N \left(\frac{M_{s,k} - M(H_0)_n}{H_0 - N (2 M(H_0)_n - M_{s,k})} \right)} \quad (8.2-11)$$

Mit (8.2-11) und $M_{s,1}$ werden alle Meßpunkte korregiert, bis die Differenz $M(H_0)_{n+1} - M(H_0)_n$ zu vernachlässigen ist. Dann kann auch H berechnet werden:

$$H = H_0 - N M(H_0) \quad (8.2-12)$$

Damit ist die erste Verbesserung für $M(H)$ bzw. $H(H_0)$ durchgeführt. Durch erneute Extrapolation von $M(1/H)$ für $1/H \rightarrow 0$ ergibt sich die neue Sättigung $M_{s,2}$. Einsetzen von $M_{s,k} = M_{s,2}$ in (8.2-11) und Durchführen des Verfahrens, bis $M_{s,k}$ konvergiert, liefert die korrigierte Magnetisierungskurve.

Der Rechenaufwand bei der numerischen Ausführung des Iterationsverfahrens ist beträchtlich. Aus diesem Grund wurde ein Fortran IV-Programm erstellt und die Korrektur der Magnetisierungskurven auf einem Rechner Typ Honeywell 316 durchgeführt. Näherungswerte für die Entmagnetisierungsfaktoren von quaderförmigen Proben sind bei Kohlrausch ⁶⁵⁾ tabelliert.

8.3 Quantitative Erfassung des dendritischen Gefüges

Die Dendriten liegen in Form von Platten auf $\{100\}$ -Ebenen. Ein Teil der Platten berührt sich gegenseitig, andere enden in der Matrix (Fig. 11 S. 27). Der Volumenbruchteil an zweiter Phase läßt sich magnetisch messen, während die Breite D_d der Dendriten durch Ausmessen metallographisch bestimmt werden kann. Der Abstand d der Dendriten soll berechnet werden.

Unter der Voraussetzung, daß alle typischen Längen des Gefüges bei Alterung um den gleichen Faktor wachsen, gilt:

$$d/D_d = A(V_v) \quad (8.3-1)$$

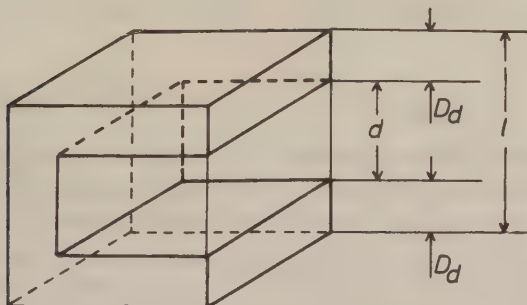


Fig. 37: Für die quantitative Erfassung angenommene Einheitszelle des dendritischen Gefüges

Der Ansatz (8.3-1) ist gerechtfertigt, wenn er mit der Bedingung $V_v = \text{const.}$ verträglich ist. Um dies zu überprüfen, wird angenommen, daß die Dendriten den Kristall in würfelförmige Elementarzellen der mittleren Kantenlänge l aufteilen (Fig. 37). Dabei ist nur ein Teil der Würfel Fläche tatsächlich mit Platten belegt. Der mittlere Abstand der Dendriten beträgt

$$d = l - D_d \quad (8.3-2)$$

Folgende Volumina sind zu betrachten:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1) Einheitszelle | $V_0 = l^3 = D_d^3 (1 + A)^3$ |
| 2) Platte | $V_1 = D_d \cdot d^2 = D_d^3 A^2$ |
| 3) Kante am Schnitt
zweier Platten | $V_2 = D_d^2 = D_d^3 A$ |
| 4) Würfel am Schnitt
von drei Platten | $V_3 = D_d^3$ |

Wenn die mittlere Anzahl der Platten n_p pro Elementarzelle bekannt ist, lassen sich die Häufigkeiten n_i , mit denen die Volumina V_i vertreten sind, abzählen. Für den Volumenbruchteil folgt dann:

$$V_v = \frac{1}{V_0} (n_1 V_1 + n_2 V_2 + n_3 V_3)$$

oder:

$$V_v = (n_1 A^2 + n_2 A + n_3) / (1 + A)^3 \quad (8.3-3)$$

Gleichung (8.3-3) ist unabhängig von D_d , wenn die Häufigkeiten n_i keine Funktion von D_d sind. Die Annahme $D_d/d = \text{const.}$ ist also gerechtfertigt, wenn sich bei Alterung die Anzahl der Platten pro Elementarzelle nicht ändert und ihre geometrische Anordnung dieselbe bleibt. Die verschiedenen Auslagerungszustände unterscheiden sich dann nur durch einen Maßstabsfaktor.

Es wurde versucht, n_p und n_i abzuzählen, um hieraus A zu berechnen. Das Ergebnis hängt jedoch stark von nicht gesicherten Annahmen ab, so daß es sinnvoller erscheint, A als experimentelle Anpassungsgröße zu betrachten.

8.4 Fehlerabschätzung

8.4.1 Mikrosondenmessung

Der statistische Fehler in den Zählraten der Mikrosondenmessung ließ sich durch genügend lange Meßzeit (15 min) auch bei den kleinsten Konzentrationen auf Werte unter 1 % erniedrigen. Da keine Standards vorliegen, ist bei der Umrechnung der Zählraten auf Konzentrationen mit einem systematischen Fehler zu rechnen. Die Genauigkeit der verwendeten Korrekturverfahren ^{+) nach Duncumb-Reed ⁶⁶⁾, Belk ⁶⁷⁾ und Duncumb-Shields ⁶⁸⁾} ist bei kleinen Fe-Konzentrationen

^{+) Zur numerischen Berechnung von Abbrems-, Rückstreu-, Absorptions- und Totzeitkorrektur wurde ein Fortran-IV-Programm erstellt.}

mit 5 % anzusetzen ⁴³⁾. Bei höheren Konzentrationen wird in der Literatur über weit größere Abweichungen berichtet ⁶⁹⁾. Da die Gesamtkorrektur, bezogen auf das Zählratenverhältnis, nirgends 30 % überschreitet, sollte der Fehler dieser Größe ebenfalls unter dieser Grenze bleiben. Hierfür spricht auch der Vergleich mit der magnetischen Messung (Tabelle 4, S.15).

8.4.2 Dichtemessung

Die Dichte ρ von $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ wurde in Abhängigkeit von der Fe_2O_3 -Konzentration mit Hilfe einer Mohr'schen Waage bestimmt. Entsprechend der Beziehung

$$\rho = (1 - m/m_0) \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (m_0, m: \text{Gewicht in Luft bzw. H}_2\text{O})$$

und der Genauigkeit der Waage bei etwa 0.5 g Probenmaterial ergibt das Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \approx \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$$

Experimentell betrug die Streuung zwischen verschiedenen Proben eines Materials jedoch ungefähr 0.7 %. Dies ist vermutlich auf Konzentrationsschwankungen und Bläschenbildung an der Probe zurückzuführen. Der durch die Platin-Aufhängung bewirkte Fehler ist dagegen zu vernachlässigen.

Es wurde nicht versucht, die Genauigkeit der Dichtemessung zu verbessern, da die Fehler der mechanischen und magnetischen Messungen, bei denen ρ als Hilfsgröße eingeht, hierdurch nicht merklich zu beeinflussen sind.

8.4.3 Magnetische Waage

Bei der magnetischen Messung ist mit einem systematischen Fehler, bedingt durch die nicht ellipsoidförmigen Proben und das notwendigerweise inhomogene Feld, zu rechnen. Bei Volumenbruchteilen unter 10 % hat die Berücksichtigung der Ent-

magnetisierung keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis. In diesem Fall ist der Fehler hauptsächlich durch die Eich- und Ablesegenauigkeiten bestimmt. Entsprechend Gleichung (8.2-10) gilt:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta dH_o/dz}{dH_o/dz}$$

Bei einer Kraft $K = 10^{-2} \text{ p}$ und der Genauigkeit der Waage mit $5 \cdot 10^{-6} \text{ p}$ ergibt sich $\Delta K/K = 5 \cdot 10^{-4}$. Die Messung des Volumens V erfolgte über Gewicht und Dichte der Probe. Der Fehler beträgt:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{0.5 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} + 7 \cdot 10^{-3} \approx 7 \cdot 10^{-3}$$

Der Gradient des Magnetfeldes wurde aus $H(z)$ nach

$$\frac{dH}{dz} = \frac{\Delta H}{\Delta z} = \frac{H(z_1) - H(z_2)}{z_1 - z_2}$$

berechnet. Da $H(z_1)$ und $H(z_2)$ annähernd gleiche Größe aufweisen und die Genauigkeit der Eichung des Feldes mit $\Delta H/H = 5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\Delta z = 10^{-2} \text{ mm}$ anzusetzen ist, folgt für den Gradienten:

$$\frac{\Delta dH/dz}{dH/dz} = \frac{2\Delta H}{H} + \frac{2\Delta z}{z_1 - z_2} = 10^{-2} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{5} \approx 1.4 \cdot 10^{-2}$$

In den Volumenbruchteil geht zusätzlich die Sättigungsmagnetisierung des reinen Spinells ein, so daß der Fehler insgesamt

$$\frac{\Delta V_v}{V_v} = 5 \%$$

beträgt. Bei hohen Volumenbruchteilen, d.h., wenn die Korrektur der Entmagnetisierung größere Beiträge liefert, sollten sich die systematischen Fehler bei der Bestimmung von M und M_{sp} gegenseitig aufheben. Das Verhältnis M/M_u von wahrer und ohne Korrektur gemessener Magnetisierung lag in allen

Fällen zwischen 1 und 1.5. Insgesamt ist hieraus zu schließen, daß sich auch bei hohen Fe_2O_3 -Gehalten der Fehler in V_v kaum vergrößern sollte.

Für den mittleren Durchmesser der Teilchen gilt nach Gleichung (3.4.3-7) bzw. (3.4.3-8):

$$D \propto (V_v/N_v)^{1/3} \quad \text{mit } N_v \propto S \approx \frac{M_1 - M_2}{1/H_1 - 1/H_2}$$

oder

$$N_v = \frac{(M_1 - M_2) H_1 H_2}{H_2 - H_1} \quad (8.4.3-1)$$

Ohne Berücksichtigung der Entmagnetisierung beträgt der Fehler in D:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{V_v} + \frac{1}{3} \frac{\Delta N_v}{N_v} \quad (8.4.3-2)$$

Die Größe von $\Delta N_v/N_v$ ist noch zu untersuchen. Aus (8.4.3-1) folgt:

$$\frac{\Delta N_v}{N_v} = 2 \frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta (M_1 - M_2)}{(M_1 - M_2)} + \frac{\Delta (H_1 - H_2)}{(H_1 - H_2)}$$

Da $H_2 \gg H_1$ und $M_1 \approx M_2$ ist, folgt:

$$\frac{\Delta N_v}{N_v} = 3 \frac{\Delta H}{H} + \frac{2 \Delta M}{(M_1 - M_2)} = 3 \frac{\Delta H}{H} + 2 \frac{\Delta M}{M} \frac{M}{(M_1 - M_2)} \quad (8.4.3-3)$$

Mit (3.4.3-5) ergibt sich für M:

$$M \approx V_v M_{sp}$$

und für $M_1 - M_2$:

$$M_2 - M_1 = \frac{k T}{\mu_0} N_v (1/H_2 - 1/H_1) = \frac{k T}{0} N_v \frac{H_1 - H_2}{H_1 H_2}$$

Dies in (8.4.3-3) eingesetzt:

$$\frac{\Delta N_v}{N_v} = 3 \frac{\Delta H}{H} + 2 \frac{\Delta M}{M} \frac{\mu_0 V_v M_{sp} H_1 H_2}{k T N_v (H_1 - H_2)}$$

Mit $H_2 = H_1$ und $V_v/N_v = D^3$ ergibt sich der Fehler der Teilchenanzahl zu:

$$\frac{\Delta N_v}{N_v} = 3 \frac{\Delta H}{H} + 2 \frac{\Delta M}{M} \frac{\mu_0}{k T} M_{sp} D^3 H_1$$

Dabei stellt H_1 die kleinste Feldstärke im linearen Bereich von $M = f(1/H)$ dar, bei der M noch gemessen werden kann. Der Gesamtfehler bei der Bestimmung von Teilchendurchmessern ist dann wegen (8.4.3-2):

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{V_v} + \frac{2}{3} \frac{\Delta M}{M} \frac{\mu_0}{k T} M_{sp} H_1 D^3 + \frac{\Delta H}{H}$$

Einsetzen von Zahlenwerten ($H_1 = 250 \text{ A/cm}$):

$$\frac{\Delta D}{D} \approx 0.042 + (2 \cdot 10^{-8} \text{ Å}^{-3}) D^3$$

Die Genauigkeit der Durchmesserbestimmung ist stark von der Teilchengröße abhängig. Bis zu $D = 200 \text{ Å}$ steigt der Fehler von 4 % auf 20 % an. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist es daher nicht sinnvoll, Magnetisierungskurven bei größeren Ausscheidungen auf Teilchendurchmesser auszuwerten, denn bereits bei $D = 400 \text{ Å}$ beträgt der Meßfehler 130 %.

8.4.4 Abdruckverfahren und TEM

Die Streuung der Volumenbruchteile bei diesen Verfahren lag zwischen 15 % und 30 %. Da sich der Anteil an zweiter Phase auf magnetischer Basis wesentlich genauer bestimmen läßt, wurde V_v stets magnetisch gemessen.

Die Standardabweichungen der Teilchengrößenverteilungen liegen zwischen 30 % und 60 % bei im Mittel 300 Sehnen- bzw. Kantenlänge. Der mittlere Fehler des Mittelwertes der Ausscheidungsgröße ergibt sich hieraus zu 2 % bis 4 %. Zusätzliche Abweichungen resultieren aus Kantenschärfe der Bilder, Papierschumpfung beim Photoprozeß und Genauigkeit der Vergrößerung. Insgesamt ist mit einem Fehler von 10 % bis 15 % in der Teilchengrößenbestimmung zu rechnen.

3.4.5 Mechanische Messung

Die Genauigkeit der Spannungsmessung in den Verformungskurven ist durch die Fehler von Kraftmessung $\Delta P/P$ und Querschnittsbestimmung $\Delta F/F$ aus Gewicht G und Länge L der Proben gegeben. Mit $\epsilon = P/F$ und $F = G/(L \cdot \rho)$ gilt für $\Delta \epsilon/\epsilon$:

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta \rho}{\rho}$$

Bei einer Genauigkeit des Kraftmeßsystems von 0.5 % und mit den bisher verwendeten Zahlenwerten ergibt sich:

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3} + 7 \cdot 10^{-3} \approx 1.5 \%$$

Ein zusätzlicher systematischer Fehler von maximal 3 % resultiert aus der Festlegung von τ_0 als $\tau(\epsilon = 0.002)$. Die KSS kann somit absolut auf etwa 5 % genau bestimmt werden. Zwischen gleichbehandelten Proben betrug die Streuung jedoch bis zu 15 %. Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Volumenbruchteile zurückzuführen (Tabelle 4, S. 15). Da jeweils zwei bis fünf Versuche durchgeführt wurden, resultiert für das mittlere τ_0 ein Fehler von 7 % bis 10 %.

8.4.6 Teilchengrößenabhängigkeit der kritischen Schubspannung

Die Kurven $\tau_o = f(D)$ bzw. $\tau_o(V_v)^{-1/2} = f(D)$ wurden aus $\tau_o = f(t_a)$ und $D = f(t_a)$ abgeleitet. Der Fehler der Zeitmessung ist vernachlässigbar klein. Die Abweichung in V_v drücken sich als Streuung von τ_o aus, so daß die Kurven $\tau_o(V_v)^{-1/2} = f(D)$ nur die bereits abgeschätzten Fehler in τ_o und D enthalten. Die entsprechenden Fehlerbalken in Abszisse und Ordinate sind jeweils eingetragen.

Literaturverzeichnis

- 1) R.O. Williams, Acta Met. 5, (1957), 241
- 2) H. Gleiter, E. Hornbogen, phys. stat. sol. 12, (1965), 235
- 3) H. Gleiter, E. Hornbogen, phys. stat. sol. 12, (1965), 251
- 4) S.M. Coply, B.H. Kear, Trans. AIME 293, (1967), 977
- 5) L.K. Singhal, J.W. Martin, Acta Met. 16, (1968), 947
- 6) D. Raynor, J.M. Silcox, Metals Sci. 4, (1970), 121
- 7) L.M. Brown, R.K. Ham in A. Kelly, R.B. Nicholson (ed) "Strengthening Methods in Crystals", Appl. Sci. Ltd., London (1971), 12
- 8) V. Hartmann, E. Nembach, Acta Met. 2, (1975), 149
- 9) H. Knoch, B. Reppich, Acta Met., im Druck, siehe auch: H. Knoch Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg, (1972)
- 10) B. Reppich, Acta Met., im Druck, siehe auch: Habilitationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg, (1973)
- 11) R.H. Herron, W.J. Smothers, Amer. Cer. Soc. 48, (1969), 544
- 12) G.R. Rigby, Trans. Brit. Cer. Soc. 69, (1970), 189
- 13) V. Gerold, Z. Metallkde. 52, (1971), 796
- 14) H. Gleiter, Z. Metallkde. 58, (1967), 306
- 15) V. Gerold, H. Haberkorn, phys. stat. sol. 16, (1966), 675
- 16) H. Gleiter, Z. angew. Phys. 23, (1967), 108
- 17) V. Gerold, Acta Met. 16, (1968), 823
- 18) J.M. Oblak, D.S. Duvall, D.F. Paulonis, Mat. Sci. and Eng. 13, (1974), 51
- 19) M.E. Fine, Trans. JIM 9, Supplement, (1968), 527
- 20) V. Gerold, K. Hartmann, Trans. JIM 9, Supplement, (1968), 509
- 21) E.W. Kruse, M.E. Fine, J. Amer. Cer. Soc. 55, (1972), 32
- 22) W. Grellner, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg, (1975)
- 23) J. Friedel, Dislocations, Pergamon, Oxford, (1964)
- 24) M.F. Ashby, Phil. Mag. 21, (1970), 399

- 25) U.F. Kocks, J. Phys. 45, (1967), 737
- 26) B.J. Bacon, U.F. Kocks, R.O. Scattergood, Phil. Mag. 8, (1973), 1241
- 27) A.J.E. Foreman, M.J. Makin, Phil. Mag. 14, (1966), 911
- 28) B.J. Wicks, M.H. Lewis, phys. stat. sol. 6, (1971), 281
- 29) B. Reppich, H. Knoch in "Deformation of Ceramic Materials", R.C. Bradt, R.E. Tessler (ed), Plenum Publishing Corporation New York, (1975), 243
- 30) R.J. Stokes, J. Amer. Ceram. Soc. 48, (1965), 60
- 31) R.W. Davidge, J. Mater. Sci. 2, (1967), 339
- 32) M.E. Fine, Trans. JIM 9, Supplement, (1968), 527
- 33) B. Philipps, S. Somiya, A. Muan, J. Amer. Ceram. Soc. 44, (1961), 169
- 34) J. Brynestad, H. Flood, Z. Elektrochemie 62, (1958), 953
- 35) N.L. Bowen, J.F. Schairer, Amer. J. Sci. 5th ser. 29, (1935), 153
- 36) A.E. Paladino, J. Amer. Ceram. Soc. 43, (1969), 187
- 37) G.P. Wirtz, M.E. Fine, J. Appl. Phys. 38, (1967), 3729
- 38) G.W. Groves, M.E. Fine, J. Appl. Phys. 35, (1964), 3729
- 39) H. Knoch, Dissertation. Univ. Erlangen-Nürnberg, (1975)
- 40) Engineering Properties of Selected Materials, by The Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, (1966)
- 41) Handbook of Chemistry and Physics, 54th ed., CRC-Press (1973)
- 42) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Gruppe 3, Bd. 1, Springer-Verlag Berlin (1966)
- 43) W. Hering, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg (1970)
- 44) B. Reppich, W. Blum, B. Ilschner, Ber. DKG 44, (1967), 41
- 45) C.O. Huls, S.M. Copley, J.A. Pask, J. Amer. Ceram. Soc. 46, (1963), 317
- 46) H.E. Exner, Prakt. Metall. 3, (1966), 334
- 47) W. Hüther Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1972)

- 48) G. Streb, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg (1975)
- 49) M.v. Heimendahl, Micron 4, (1973), 111
- 50) J.J. Becker, Trans. AIME 1, (1957), 59
- 51) J. Cahn, Trans. AIME 10, (1957), 1309
- 52) B. Ilshner, E. Miltzke, Acta Met. 13, (1965), 855
- 53) G.P. Wirtz, M.E. Fine, J. Amer. Cer. Soc. 51, (1967), 402
- 54) M.E. Fine Decomposition in Non-Metallic Solid Solutions, in "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", E. O'Keefe (ed), North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, (1970), 515
- 55) I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19, (1961), 35
- 56) C. Wagner, Z. Elektrochemie 65, (1961), 581
- 57) A.J.E. Foreman, M.J. Makin, Can. J. Phys. 45, (1967), 511
- 58) R.L. Fleischer, Electron Microscopy and The Strength of Crystals, (1963), 973
- 59) E. Nembach, Scripta Met. 8, (1974), 1067
- 60) B. Ilshner, Festkörperprobleme X, Advances in Solid State Physics, O. Madelung (ed), Pergamon, Vieweg, Braunschweig, (1970), 415
- 61) R.L. Fleischer, Acta Met. 7, (1959), 469
- 62) F.R.N. Nabarro, Report of a Conference of the Strangth of Solids, The Physical Society, London, (1958)
- 63) A. Cocharadt, G. Schoeck, H. Wiedersich, Acta. Met. 3, (1955), 533
- 64) A.B. Lidiard, HdB. Physik, Bd. 20, Springer Berlin, (1957), 246
- 65) Kohlrausch, Praktische Physik Bd. 2, B.G. Teubner Stuttgart, (1962), 236
- 66) P. Duncumb, S.J.B. Reed, Seminar on Quantitative Electron Probe Microanalysis, Washington D.C. 1967, NBC Spesial Publication 298, (1968)

- 67) J.A. Belk, Quantitative Microanalysis of Complex Alloys, The College of Advanced Technology, Birmingham, England, Technical Note, Ref: Met/26/1964
- 68) P. Duncumb, P.K. Shields, in "The Electron Microprobe" J. Wiley, New York, (1966), 284
- 69) H. Malissa, Elektronenstrahl-Mikroanalyse, HdB. der mikrochemischen Methoden IV, Springer, Wien, (1966)

Abkürzungen:

A	Verhältnis von Breite und Abstand der Dendriten
a	Abgleitung
a(x)	Hindernisbreite bei der Eindringtiefe x der Versetzung
APG	Antiphasengrenzfläche
b	Burgersvektor
β_i	Winkel zwischen Versetzungslinie und Normale zur Schubspannung im Inneren des Teilchens
β_a	Winkel zwischen Versetzungslinie und Normale zur Schubspannung in der Matrix
c	Gewichtsanteil von Fe_2O_3 in $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$
c_{ma}	c aus magnetischer Messung
c_{mi}	c aus Mikrosondenmessung
$\Delta \bar{c}_{\text{ma}}$	Konzentrationsschwankung zwischen verschiedenen Kristallen
Δc_{mi}	Konzentrationsschwankung innerhalb eines Kristalls
d	Mittlerer Abstand der Dendriten
D_d	Mittlere Breite der Dendriten
D_d^*	Kritische Dendritenbreite für den Übergang Schneiden-Umgehen
D_e	Effektiver (über die Gleitebenen gemittelter) Ausscheidungsdurchmesser
D_k	Mittlerer Kugeldurchmesser
D_k^*	Kritischer Durchmesser von Kugeln für den Übergang Schneiden-Umgehen
D_m	Mittlerer Durchmesser (Allgemein)
D_o	Mittlere Kantenlänge von Oktaedern

D_p	Kritischer Durchmesser für den Übergang von schwacher zu starker Paarkopplung
E	Energie
E_1	Äußere Arbeit aus Abgleitung
E_2	Linienenergie eines Versetzungsstückes
E_3	Energieinhalt von Antiphasengrenzfläche
ϵ	Natürlicher Verformungsgrad
F	Fläche
G	Schubmodul, in Kap. 8.4.5 Gewicht
H	Magnetische Feldstärke (Allgemein)
H_0	Magnetische Feldstärke im Vakuum
k	Boltzmannkonstante
K_h	Hindernisstärke
K_{HP}	Hindernisstärke für Versetzungspaare
KSS	Kritische Schubspannung
K_1	Kraft auf die führende Versetzung eines Paares
K_2	Kraft auf die nachfolgende Versetzung eines Paares
K_{12}	Elastische Wechselwirkungskraft zwischen den Versetzungen eines Paares
l	Länge (Allgemein)
l_f	Friedel-Länge ²³⁾
l_m	Ausscheidungsabstand längs einer geraden Linie
l_p	Planarer Teilchenabstand, kleinster mittlerer Abstand zwischen Ausscheidungen
l_z	Mittelpunktabstand der Ausscheidungen bei Anordnung auf einem kubisch primitiven Gitter, in Kap. 8.2 Probenhöhe
L	Probenlänge
m	Magnetisches Moment
M	Magnetisierung
M_s	Sättigungsmagnetisierung

M_{sp}	Sättigungsmagnetisierung des Spinells
$m\tau_o$	Geschwindigkeitsexponent der KSS
n	Teilchenzahl, in Kap. 6.1.2 Zahl der Berührungspunkte zwischen Versetzung und Ausscheidung
N_v	Teilchenzahl pro Volumen
φ	$90^\circ - \beta_a$
ψ	$90^\circ - \beta_i$
r	Krümmungsradius eines Versetzungsbogens
r_a	Krümmungsradius eines Versetzungsbogens in der Matrix
r_i	Krümmungsradius eines Versetzungsbogens in geordneten Teilchen
ρ	Dichte
S	Geometriekonstante, auch Steigung der Kurven $M = f(1/H)$
S_m	Geometriekonstante
σ	Wahre Spannung
t_a	Auslagerungszeit
T	Linienspannung von Versetzungen, auch Temperatur
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
τ	Schubspannung
τ_o	Kritische Schubspannung
τ_{oo}	Beitrag der Grundverunreinigung zur kritischen Schubspannung
$\Delta\tau_o$	Erhöhung der kritischen Schubspannung
τ_{12}	Schubspannungskomponente des elastischen Spannungsfeldes der Versetzung (1) am Ort der Versetzung (2)
τ^*	Mindestspannung zum Schneiden von Ausscheidungen
τ_i	Spannung, die im Inneren von Teilchen auf Versetzungen wirkt
τ_{OR}	Orowanspannung

τ_s	<u>S</u> chneidspannung (Allgemein)
τ_s^d	<u>S</u> chneidspannung bei <u>D</u> endriten
τ_s^k	<u>S</u> chneidspannung bei <u>K</u> ugeln
τ_s^o	<u>S</u> chneidspannung bei <u>O</u> ktaedern
τ_w	<u>W</u> irksame Spannung
μ_o	Permeabilität des Vakuums
V	Volumen
V_v	Volumenbruchteil der zweiten Phase
w	Wechselwirkungskonstante
x	Eindringtiefe von Versetzungen in Ausscheidungen
Δx	Abstand der Versetzungen eines Paares im Teilchen
Δx_o	Abstand der Versetzungen eines Paares beim Maximum der Hindernisstärke
x_m	Eindringtiefe der führenden Versetzung eines Paares beim <u>M</u> aximum der Hinderniskraft
z	Ortskoordinate

Lebenslauf

Persönliche Verhältnisse

Name: Hüther Werner Manfred
Geburtstag: 3.10.1944
Geburtsort: Fürth/Bay.
Familienstand: ledig
Eltern: Ernst und Berta Hüther, geb.Ebersberger

Ausbildung

1951 - 1955 Grundschole an der Ottostraße in Fürth
1955 - 1965 Oberrealschule in Fürth
(jetzt Hardenberg-Gymnasium)
1965 - 1972 Studium der Physik
(Wahlfach Allgemeine Werkstoffwissenschaften) an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
2.5.1972 Diplom-Hauptprüfung für Physik
seit 1.7.1972 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG)
am Institut für Werkstoffwissenschaften I
(Vorstand Prof. Dr. B. Ilschner)

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. B. Ilschner, an dessen Lehrstuhl
die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde,

Herrn Priv. Doz. Dr. B. Reppich für die Übertragung
der Arbeit und die Betreuung bei ihrer Durchführung,

allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Fortgang der
Arbeit beitrugen,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereit-
stellung der erforderlichen Personal- und Sachmittel.

Copie - Center 2000
852 ERLANGEN • Obere Karlstr. 30